

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

08/913218

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

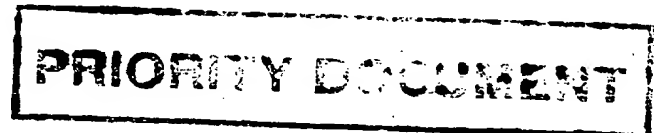
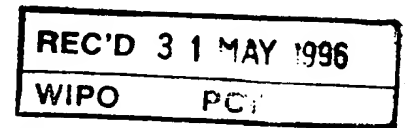
1995年 3月10日

出 願 番 号
Application Number:

平成 7年特許願第079685号

出 願 人
Applicant (s):

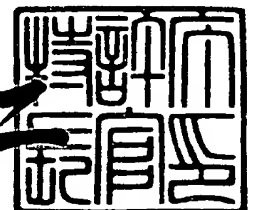
日産化学工業株式会社
佐藤 史衛



1996年 5月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

清川 佑二



出証番号 出証特平08-3026647

【書類名】 特許願

【整理番号】 7068

【提出日】 平成 7年 3月10日

【あて先】 特許庁長官 高島 章 殿

【国際特許分類】 C07B

【発明の名称】 チタン触媒、有機チタン反応試剤及びそれらの製造法並びにそれらを用いた付加反応方法

【請求項の数】 21

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市鵠沼東3の1の219

 【氏名】 佐藤 史衛

【特許出願人】

 【識別番号】 000003986

 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

 【代表者】 徳島 秀一

【特許出願人】

 【識別番号】 000172282

 【氏名又は名称】 佐藤 史衛

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 003207

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

特平 7-079685

【包括委任状番号】 9003724

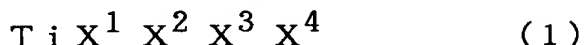
【包括委任状番号】 9302339

【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタン触媒、有機チタン反応試剤及びそれらの製造法並びにそれらを用いた付加反応方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



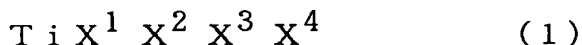
〔式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は $-\text{NR}_x\text{R}_y$ 基(R_x 、 R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。又は、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式(2)



〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤とからなる、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との反应用チタン触媒。

【請求項2】 チタン化合物が不斉配位子を有するものである請求項1記載のチタン触媒。

【請求項3】 一般式(1)



〔式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は NR_xR_y 基(R_x 、 R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。又は、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式(2)

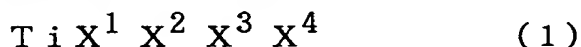


〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5

⁵ はハロゲン原子を示す。) で表されるグリニヤール試剤とを反応させることを特徴とする炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との反応用チタン触媒の製造法。

【請求項4】 チタン化合物が不斉配位子を有するものである請求項3記載のチタン触媒の製造法。

【請求項5】 一般式(1)



〔式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は NR_xR_y 基(R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数1~20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1~10倍モル量の一般式(2)

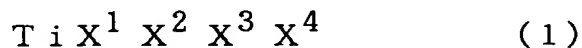


〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2~10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤、及び炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物とからなる有機チタン反応試剤。

【請求項6】 チタン化合物が不斉配位子を有するものである請求項4記載の有機チタン反応試剤。

【請求項7】 炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物が、オレフィン化合物、アセチレン化合物又はアレン化合物である請求項5又は6記載の有機チタン反応試剤。

【請求項8】 一般式(1)



〔式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は NR_xR_y 基(R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数1~20のアルキル基又はアラルキル基を表す。)を示す。又は、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1~10倍モル量

の一般式(2)

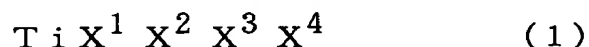


〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤、及び炭素-炭素の不飽和結合とを有する化合物とを反応させることを特徴とする有機チタン反応試剤の製造法。

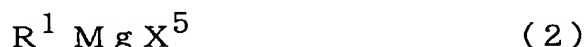
【請求項9】 チタン化合物が不斉配位子を有するものである請求項8記載の製造法。

【請求項10】 炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物が、オレフィン化合物、アセチレン化合物又はアレン化合物である請求項8又は9記載の製造法。

【請求項11】 一般式(1)



〔式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基又は $NR_x R_y$ 基(R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。又は、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式(2)



〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤との存在下に、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と求電子基を有する化合物又は求電子試剤とを付加反応させることを特徴とする付加反応方法。

【請求項12】 請求項5記載の有機チタン反応試剤に、求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤を加えて該反応試剤の炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と付加反応させることを特徴とする付加反応方法。

【請求項13】 求電子官能基を有する化合物を炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と反応させた後、更に別途求電子官能基含有化合物を添加するようにした請求項11又は12記載の方法。

【請求項14】 求電子官能基を有する化合物を炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と反応させた後、求電子試剤を添加するようにした請求項11、12又は13記載の方法。

【請求項15】 請求項11に記載の方法において、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤の代りに、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基とを同一分子内に有する化合物を用いて分子内付加反応させることを特徴とする付加反応方法。

【請求項16】 炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基とを有する化合物を分子内付加反応させた後、更に別途求電子官能基含有化合物を添加するようにした請求項15記載の方法。

【請求項17】 炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基とを有する化合物を分子内付加反応させた後、求電子試剤を添加するようにした請求項15又は16記載の方法。

【請求項18】 チタン化合物が不斉配位子を有するものである請求項11乃至17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】 炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物が、オレフィン化合物、アセチレン化合物又はアレン化合物である請求項11乃至18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】 求電子官能基が、アルデヒド基、ケトン基、イミノ基、ヒドラゾン基、脂肪族二重結合、脂肪族三重結合、アシル基、エステル基又はカーボネート基である請求項11乃至19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】 求電子試剤が、水、重水、塩素、臭素、ヨウ素、N-ブロモサクシミド、酸素、炭酸ガス又は一酸化炭素である請求項11、12、14、17、18、19又は20記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、有機合成上有用な、新規なチタン触媒、有機チタン反応試剤及びそれらの製造法並びにそれらを用いる有用な反応に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、チタン化合物は有機合成上有用な化合物として活用されてきたが、そのほとんどがルイス酸触媒として利用するもの〔例えば、アルドール反応、マイケル反応の触媒：向山ら、*Angew. Chem., Int., Ed. Engl.*, 16, 817 (1977)、不斉エン反応の触媒：三上ら、*J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3949 (1990) 等〕、及び配位子を求核試剤で置き換えて新たな求核試剤として反応させるもの〔例えば、チタン化合物と有機リチウムやグリニヤール反応剤で得られる有機チタンの反応：Reetzら、“*Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*”, Springer (1986)、チタン化合物とアルキルグリニヤール試剤から得られる錯体とエステル化合物との反応：Coreyら、*J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9345 (1994) 等〕である。

【0003】

また、チタン化合物を触媒的に利用して、反応性の低い分子のカップリング反応に用いている例は限られていた〔例えば、チタン化合物と還元剤とから得られる低原子価チタン化合物を用いたカルボニル化合物の二量化反応：McMurryら、*Acc. Chem. Res.*, 7, 281 (1974)、チタン化合物と典型金属化合物の組み合わせで得られるZiegler型反応剤を用いる反応：佐藤ら、*有合化*, 38, 234 (1980) 等〕。

【0004】

一方、同じ第IVa族のジルコニウムは、ジルコノセン（ビスシクロペンタジエニルジルコニウム）に代表される2価の触媒種として、比較的反応活性の低い炭素-炭素不飽和結合の反応を触媒する等〔例えば、根岸ら、*有合化*, 47, 2 (1989) 等〕、有機合成上極めて有用な金属触媒である。これに対して、チタン化合物でもチタノセンを経由する反応は2, 3種知られているが、前述のジルコノセンを経由する反応に比べて優位性を示す例はほとんどない（E. Negishi, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol 5, 1163-1184 (1991), B. M. Trost, *I. Fl*

eming, L. A. Paquette, Eds., Pergamon Press 等)。さらに、ジルコノセン、チタノセンは高価であり、工業的には必ずしも利用しやすい化合物ではなかった。

【0005】

本発明は、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との反応に用いることができる、新規なチタン触媒及びその製造法並びに有機チタン反応試剤及びその製造法を提供することを目的とする。更に、本発明は、これらのチタン触媒或いは有機チタン反応試剤を用いた、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との付加反応方法、或いは炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基とを同一分子内に有する化合物の分子内付加反応方法をも提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で示されるチタン化合物と、このチタン化合物の約2倍モル量程度の下記一般式(2)で示されるグリニヤール試剤との存在下、オレフィン化合物、アセチレン化合物、アレン化合物等の炭素-炭素の脂肪族又は脂環式の不飽和結合を有する化合物と、アルデヒド基、ケトン基、イミノ基、ヒドラゾン基、脂肪族又は脂環式の二重結合、三重結合、アシル基、エステル基、カーボネート基等の求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤とを反応させた場合、比較的反応活性の低い炭素-炭素の脂肪族又は脂環式の不飽和結合が活性化され、この炭素-炭素不飽和結合を有する化合物と上記種々の求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との付加反応が触媒されて、これら炭素-炭素不飽和結合含有化合物と求電子官能基含有化合物又は求電子試剤との付加物が得られることを見い出した。またこの場合、炭素-炭素の脂肪族又は脂環式の不飽和結合と求電子官能基とを同一分子内に有する化合物を用いた場合には分子内付加反応が有利に進行することを見い出し、上記知見に基いて本発明をなすに至った。

【0007】

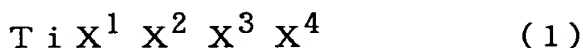
なお、上述した J. Am. Chem. Soc., 116, 9345 (1994

）において、Coreyらの反応は、チタン化合物とアルキルグリニヤール試剤という反応試剤を用いており、この組み合わせは本発明と類似であるが、彼らはグリニヤール試剤由来のアルキル基を求核試剤として反応させている。一方、本発明はチタン化合物とアルキルグリニヤール試剤から生成する反応種を触媒的に利用して、各種の不飽和化合物と求電子試剤の反応を行っている。即ち、グリニヤール試剤由来のアルキル基を反応に用いていない点でCoreyらの反応と本質的に異なっており、その適用範囲は広い。

【0008】

即ち、本発明は、

〔i〕一般式（1）

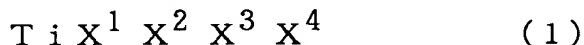


〔式中、 X^1 ， X^2 ， X^3 ， X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基又は $-\text{NR}_x\text{R}_y$ 基（ R_x ， R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す）を示す。又は、 X^1 ， X^2 ， X^3 ， X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式（2）



〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤とからなる、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との反应用チタン触媒、

〔ii〕一般式（1）



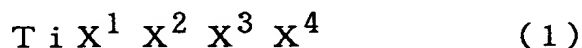
〔式中、 X^1 ， X^2 ， X^3 ， X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基又は NR_xR_y 基（ R_x ， R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す）を示す。又は、 X^1 ， X^2 ， X^3 ， X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の

一般式 (2)



[式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。]で表されるグリニヤール試剤とを反応させることを特徴とする、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物又は求電子試剤との反应用チタン触媒の製造法、

[iii] 一般式 (1)

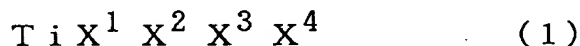


[式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は $NR_x R_y$ 基 (R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。]で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式 (2)



[式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。]で表されるグリニヤール試剤、及び炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物とからなる有機チタン反応試剤、

[iv] 一般式 (1)



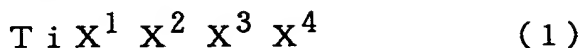
[式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は $NR_x R_y$ 基 (R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す。)を示す。又は、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。]で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式 (2)



[式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。]で表されるグリニヤール試剤、及び炭素-炭素の不

飽和結合を有する化合物とを反応させることを特徴とする有機チタン反応試剤の製造法、

〔v〕一般式(1)



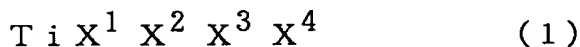
〔式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基又は NR_xR_y 基(R_x 、 R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。又は、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式(2)



〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤との存在下に、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤とを付加反応させることを特徴とする付加反応方法、

〔vi〕上記〔V〕に記載の方法において、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と求電子官能基を有する化合物の代りに、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基とを同一分子内に有する化合物を用いて分子内付加反応させることを特徴とする付加反応方法、及び、

〔vii〕一般式(1)



〔式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基又は NR_xR_y 基(R_x 、 R_y はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1～10倍モル量の一般式(2)

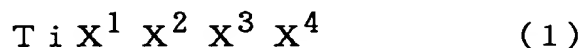


〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5

⁵ はハロゲン原子を示す。) で表されるグリニヤール試剤と、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物とから得られる有機チタン反応試剤に、求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤を加えて上記炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と付加反応させることを特徴とする付加反応方法を提供する。

【0009】

以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の第1発明は、
一般式(1)



〔式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は $-\text{NR}_x\text{R}_y$ 基(R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数1~20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。又は、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1~10倍モル量の一般式(2)



〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2~10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤とからなる、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との反応用チタン触媒である。

【0010】

また、第2発明は上記式(1)のチタン化合物と、チタン化合物の1~10倍モル量の上記式(2)のグリニヤール試剤とを反応させて、チタン触媒を製造する方法である。

【0011】

ここで、一般式(1)中の X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基又はアリールオキシ基、あるいは NR_xR_y 基(R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数1~20のアルキル基又はアラルキル基を表す)を示す。又は、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のい

れか同士が環を形成していてもよい。

【0012】

この場合、ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、炭素数1～20のアルコキシ基、アラルキルオキシ基又はアリールオキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、i-プロポキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、メンチルオキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ、フェノキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ、ピナフチルオキシ等を挙げることができ、 R_x 、 R_y として具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ベンジル、フェネチル、ナフチルエチル等を挙げることができる。環を形成した基としては、酸素原子又は窒素原子でチタン原子に結合して5乃至7員環を形成するもので、具体的にはエチレンジオキシ、プロピレンジオキシ、1,2-ジメチルエチレンジオキシ、酒石酸ジエステルジオキシ、ビフェニル-1,1'-ジオキシ、ピナフチル-1,1'-ジオキシ、エチレン-1-アミノ-2-オキシ等を挙げることができる。一般式(1)で表されるチタン化合物として好ましくは、テトライソプロポキシチタン、クロロトリイソプロポキシチタン、ジクロロジプロポキシチタンを例示することができる。

【0013】

なお、チタン化合物として不斉配位子を持つものを使用すると、後述するように求電子官能基との反応を不斉反応化することができ、光学活性な化合物を得ることができる。不斉配位子としては、例えば、 α -フェネチルオキシ、 α -フェネチルアミノ、メンチルオキシ、酒石酸ジエステルジオキシ、ビフェニルジオキシ、ピナフチルジオキシ、2-フェニル-エチレン-1-アミノ-2-オキシ等が挙げられる。

【0014】

一般式(2)の中の R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数2～10のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示すが、 β 位に水素原子を有する炭素数2～1

0のアルキル基としては、具体的には、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、ペンチル、i-ペンチル、ヘキシル、i-ヘキシル、ヘプチル、i-ヘプチル、オクチル、i-オクチル、ノニル、i-ノニル、デシル又はi-デシルを挙げることができ、ハロゲン原子の具体例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。一般式(2)で表されるグリニヤール試剤として好ましくは、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、i-プロピルマグネシウムクロリド、i-プロピルマグネシウムブロミドを例示することができる。

【0015】

また、第2発明のチタン触媒の調整法は、一般式(1)で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の1~10倍モル量の一般式(2)で表されるグリニヤール試剤とを、不活性溶媒中で反応させればよい。不活性溶媒としては反応に関与しないものであればよく、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素系、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系又はこれらの混合溶媒を挙げることができる。好ましくはエーテル系溶媒、特にジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテルである。反応温度は-100~0℃、好ましくは-78~-10℃である。反応時間は反応温度によって異なるが、1分~20時間、好ましくは10分~2時間である。チタン化合物に対するグリニヤール試剤の当量は、1~10当量でよいが、反応基質との副反応を避けるためにも特に1.5~2.5当量とすることが望ましい。

【0016】

上記チタン化合物とグリニヤール試剤とからなるチタン触媒は、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基との反応系に添加して用いられるが、この場合、その使用に当ってはチタン化合物とグリニヤール試剤とはこれを予じめ反応させたものを該反応系に添加してもよいが、手順の簡略化等の点からチタン化合物とグリニヤール試剤とをそれぞれ上記反応系に別々に添加し、該反応系でチタン化合物

とグリニヤール試剤とを反応させることによって使用することができる。ここで、上記反応系には、チタン化合物とグリニヤール試剤とを添加する際、炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との両者が含まれていなくともよく、いずれか一方、好ましくは前者の化合物を含んでいればよい。

【0017】

次に、本発明の第3発明は、上記式(1)のチタン化合物と、このチタン化合物の1~10倍モル量の上記式(2)のグリニヤール試剤、及び炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物とからなる有機チタン反応試剤であり、第4発明は、上記式(1)のチタン化合物と、このチタン化合物の1~10倍モル量の式(2)のグリニヤール試剤、及び炭素-炭素の不飽和結合を有する化合物とを混合して、有機チタン反応試剤を製造する方法である。

【0018】

ここで、炭素-炭素不飽和結合としては、脂肪族又は脂環式の二重結合又は三重結合であり、化合物としてはオレフィン化合物、アセチレン化合物、又はアレン化合物である。

また、この炭素-炭素不飽和結合含有化合物の使用量は、該化合物1当量に対し、上記チタン化合物とこのチタン化合物の1~10倍モル量のグリニヤール試剤とからなるチタン触媒が0.01~5当量、特に0.5~1.2当量であるような量とすることが好ましい。

【0019】

この有機チタン反応試剤は、その炭素-炭素不飽和結合を有する化合物が求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤と付加反応するものである。

【0020】

この有機チタン反応試剤は、上記チタン化合物、グリニヤール試剤、炭素-炭素不飽和結合含有化合物を不活性溶媒中で混合、反応させることにより得ることができる。不活性溶媒としては、反応に関与しないものであればよく、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素系、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系、ジエチルエーテル、シイソプロピルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、テトラ

ヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系又はこれらの混合溶媒を挙げることができるが、特にエーテル系溶媒が好ましい。反応温度は -100°C ～溶媒の還流温度、好ましくは -78°C ～ 0°C である。反応時間は反応温度によって異なるが、1分～20時間、好ましくは10分～4時間である。

【0021】

本発明の上記チタン触媒は、炭素-炭素不飽和結合（脂肪族又は脂環式のC-C二重結合及びC-C三重結合）を活性化し、種々の求電子官能基及び求電子試剤との反応を触媒する。

【0022】

求電子官能基としては、アルデヒド基、ケトン基、イミノ基、ヒドラゾン基、二重結合、三重結合、アシル基、エステル基、又はカーボネート基等が挙げられ、化合物としてはアルデヒド化合物、ケトン化合物、イミン化合物、ヒドラゾン化合物、オレフィン化合物、アセチレン化合物、アシル化合物、エステル化合物、 α , β 不飽和カルボニル化合物、又は炭酸エステル化合物等である。これら官能基が上記炭素-炭素不飽和化合物の分子内にあってもよい。求電子試剤としては、水、重水、塩素、臭素、ヨウ素、N-ブロモサクシミド、酸素、炭酸ガス、一酸化炭素等である。

【0023】

反応は、中間にチタン触媒と炭素-炭素不飽和結合とで有機チタン反応試剤が生成し、これがさらに求電子官能基又は求電子試剤と反応すると考えられる。この場合、反応は不活性溶媒中で行う。不活性溶媒としては、反応に関与しないものであればよく、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素系、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系又はこれらの混合溶媒を挙げることができる。チタン触媒調製と連続化するためには、同一のエーテル系溶媒が好ましい。反応温度は -100°C ～溶媒の還流温度、好ましくは -78°C ～ 0°C である。反応時間は反応温度によって異なるが、1分～20時間、好ましくは10分～4

時間である。各基質の当量は、炭素-炭素不飽和結合化合物 1 当量に対し、求電子官能基化合物を 0.5~2 当量、好ましくは 0.7~1.3 当量、チタン触媒を 0.01~5 当量、好ましくは 0.5~1.2 当量である。各基質の添加順序は、触媒調製後、炭素-炭素不飽和結合含有化合物を加え、次いで求電子官能基含有化合物又は求電子試剤を加える方法、炭素-炭素不飽和結合含有化合物共存下に触媒調製を行い、しかる後求電子官能基含有化合物又は求電子試剤を加える方法、炭素-炭素不飽和結合含有化合物と求電子官能基含有化合物又は求電子試剤の混合溶液中に触媒を加える方法、チタン化合物、グリニヤール試剤、炭素-炭素不飽和結合含有化合物及び求電子官能基含有化合物又は求電子試剤を同時に混合する方法等がある。炭素-炭素不飽和結合と求電子官能基が同一分子内に共存する場合も、触媒調製後、反応基質を加えてもよいし、反応基質共存下で触媒調製してもよい。求電子官能基含有化合物との反応後、水等の求電子試剤を加えることにより反応を停止することができる。

【0024】

さらに、代表的な反応型を示し、本発明の有用性を説明する。なお、以下の式中、 $R_a \sim R_k$ は有機置換基を表し、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の直鎖又は分枝の炭素数 1~20、特に 1~10 のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、置換もしくは無置換の芳香族基、複素環基又はシクロアルカン基、アルキル又は芳香族置換シリル基、アルキル又は芳香族置換スズ基、エステル基等を表す。

【0025】

$C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、エイコサニル等が挙げられる。

$C_7 \sim C_{17}$ のアラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、 α -メチルベンジル等が挙げられる。

$C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基としては、ビニル、アリル、クロチル、デセニル、ドデセニル、オクタデセニル、エイコセニル等が挙げられる。

$C_2 \sim C_{20}$ のアルキニル基としては、エチニル、ヘキシニル、デシニル、ドデ

シニル、オクタデシニル、エイコシニル等が挙げられる。

芳香族基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。

複素環基としては、フリル、チオフェニル、ピラゾリル等が挙げられる。

$C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロデシル等が挙げられる。

【0026】

置換シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリー n-ブ
ロピルシリル、トリー n-ブチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、トリー n-
デシルシリル等が挙げられる。

【0027】

アルキル又は芳香族置換スズ基としては、トリメチルスズ、トリエチルスズ、
トリブチルスズ、トリフェニルスズ、トリベンジルスズ等が挙げられる。

エステル基としては、 $C_2 \sim C_{11}$ のエステル基、例えばメチルエステル、エチ
ルエステル、ブチルエステル、デシルエステル等が挙げられる。

上記 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_7 \sim C_{17}$ のアラルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケ
ニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルキニル基、芳香族基、複素環基、 $C_3 \sim C_{10}$ のシクロア
ルキル基、置換シリル基、アルキル又は芳香族置換スズ基、エステル基は、ハロ
ゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアシル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のカーバメート基、 $C_1 \sim C_{10}$ のエ
ーテル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のスルホン酸エステル基、 $C_1 \sim C_{10}$ の磷酸エステル基、 $C_7 \sim C_{17}$
のアラルキル基、 $C_2 \sim C_{11}$ のエステル基等で置換されていてもよい。

【0028】

以下、具体例を挙げる。

オレフィン化合物としては、置換されていてもよいハロゲン化アリル、置換さ
れていてもよいアリルアルコール誘導体が挙げられる。

置換されていてもよいハロゲン化アリルとしては、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル置換
ハロゲン化アリル、フェニル置換ハロゲン化アリル、o-ハロゲノフェニル置換
ハロゲン化アリル、m-ハロゲノフェニル置換ハロゲノ化アリル、p-ハロゲノ
フェニル置換ハロゲン化アリル等が挙げられる。

置換されていてもよいアリルアルコール誘導体としては、 $C_4 \sim C_{13}$ のアリル

アルコールアルキルエステル、 $C_4 \sim C_{13}$ のアリルアルコールアルキルカーバメート、 $C_4 \sim C_{13}$ のアリルアルコールアルキルエーテル、 $C_4 \sim C_{13}$ のアリルアルコールアルキルスルホン酸エステル、アリルアルコール-*o*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、アリルアルコール-*m*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、アリルアルコール-*p*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、 $C_4 \sim C_{13}$ のアリルアルコールアルキル燐酸エステル等が挙げられる。

上記アリルアルコール誘導体は、更に $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、フェニル基、*o*-ハロゲノフェニル基、*m*-ハロゲノフェニル基、*p*-ハロゲノフェニル基等で置換されていてもよい。

【0029】

アセチレン化合物としては、置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ の三重結合を有する化合物、置換されていてもよいハロゲン化プロパギル、置換されていてもよいトリアルキル($C_3 \sim C_{12}$)シリルハロゲン化プロパギル、置換されていてもよいプロパギルアルコール誘導体が挙げられる。

置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ の三重結合を有する化合物の置換基としては、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、フェニル基、*o*-ハロゲノフェニル基、*m*-ハロゲノフェニル基、*p*-ハロゲノフェニル基、トリアルキル($C_3 \sim C_{12}$)シリル基等で置換されていてもよい。

置換されていてもよいハロゲン化プロパギルとしては、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル置換ハロゲン化プロパギル、フェニル置換ハロゲン化プロパギル、*o*-ハロゲノフェニル置換ハロゲン化プロパギル、*m*-ハロゲノフェニル置換ハロゲン化プロパギル、*p*-ハロゲノフェニル置換ハロゲン化プロパギル等が挙げられる。

置換されていてもよいトリアルキル($C_3 \sim C_{12}$)シリルハロゲン化プロパギルとしては、トリメチルシリルハロゲン化プロパギル、トリエチルシリルハロゲン化プロパギル、トリ-*n*-プロピルシリルハロゲン化プロパギル、トリ-*n*-ブチルシリルハロゲン化プロパギル、*t*-ブチルジメチルシリルハロゲン化プロパギル、トリ-*n*-デシルシリルハロゲン化プロパギル等が挙げられる。

置換されていてもよいプロパギルアルコール誘導体としては、 $C_4 \sim C_{13}$ のプロパギルアルコールアルキルエステル、 $C_4 \sim C_{13}$ のプロパギルアルコールアル

キルカーバメート、 $C_4 \sim C_{13}$ のプロパギルアルコールアルキルエーテル、 $C_4 \sim C_{13}$ のプロパギルアルコールアルキルスルホン酸エステル、プロパギルアルコール-*o*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、プロパギルアルコール-*m*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、プロパギルアルコール-*p*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、 $C_4 \sim C_{13}$ のプロパギルアルコールアルキル燐酸エステル等が挙げられる。

上記トリアルキル ($C_3 \sim C_{12}$) シリルハロゲン化プロパギル、プロパギルアルコール誘導体は、更に $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、フェニル基、*o*-ハロゲノフェニル基、*m*-ハロゲノフェニル基、*p*-ハロゲノフェニル基、トリアルキル ($C_3 \sim C_{12}$) シリル基等で置換されていてもよい。

【0030】

アレン化合物としては、置換されていてもよいハロゲン化アレニル、置換されていてもよいアレニルアルコール誘導体が挙げられる。

置換されていてもよいハロゲン化アレニルとしては、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル置換ハロゲン化アレニル、 $C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキル置換ハロゲン化アレニル、フェニル置換ハロゲン化アレニル、*o*-ハロゲノフェニル置換ハロゲン化アレニル、*m*-ハロゲノフェニル置換ハロゲン化アレニル、*p*-ハロゲノフェニル置換ハロゲン化アレニル等が挙げられる。

置換されていてもよいアレニルアルコール誘導体としては、 $C_4 \sim C_{13}$ のアレニルアルコールアルキルエステル、 $C_4 \sim C_{13}$ のアレニルアルコールアルキルカーバメート、 $C_4 \sim C_{13}$ のアレニルアルコールアルキルエーテル、 $C_4 \sim C_{13}$ のアレニルアルコールアルキルスルホン酸エステル、アレニルアルコール-*o*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、アレニルアルコール-*m*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、アレニルアルコール-*p*-ヒドロキシフェニルスルホン酸エステル、 $C_4 \sim C_{13}$ のアレニルアルコールアルキル燐酸エステル等が挙げられる。

上記アレニルアルコール誘導体は、更に $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、フェニル基、*o*-ハロゲノフェニル基、*m*-ハロゲノフェニル基、*p*-ハロゲノフェニル基等で置換されていてもよい。

上記ハロゲンとしては、弗素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0031】

アルデヒド化合物としては、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルアルデヒド、 $C_4 \sim C_{14}$ のシクロアルキルアルデヒド、 $C_2 \sim C_{14}$ のシクロアルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、*o*-ハロゲノベンズアルデヒド、*m*-ハロゲノベンズアルデヒド、*p*-ハロゲノベンズアルデヒド、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルエステル基置換フェニルアルデヒド、*o*-ハロゲノ桂皮アルデヒド、*m*-ハロゲノ桂皮アルデヒド、*p*-ハロゲノ桂皮アルデヒド、*p*-ハロゲノベンズアルデヒド、フリルアルデヒド、チオフエンアルデヒド等が挙げられる。

【0032】

ケトン化合物としては、 $C_3 \sim C_{20}$ のアルキルケトン、 $C_4 \sim C_{30}$ のアルキルエステル基置換アルキルケトン、 $C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキルケトン、アセトフェノン、テトラロン、デカロン、フリルケトン、チオフエノケトン等が挙げられる。

イミン化合物としては、上記アルデヒド化合物と $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルアミン、アニリン、ベンジルアミンとの反応物が挙げられる。

ヒドラゾン化合物としては、上記ケトン化合物と $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルヒドラジンとの反応物が挙げられる。

オレフィン化合物としては、置換されていてもよいアリルアルコール誘導体が挙げられる。

置換されていてもよいアリルアルコール誘導体としては、 $C_4 \sim C_{13}$ のアリルアルコールアルキルエステル、 $C_4 \sim C_{13}$ のアリルアルコールアルキルカーバメート等が挙げられる。

上記アリルアルコール誘導体は、更に $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、フェニル基、*o*-ハロゲノフェニル基、*m*-ハロゲノフェニル基、*p*-ハロゲノフェニル基等で置換されていてもよい。

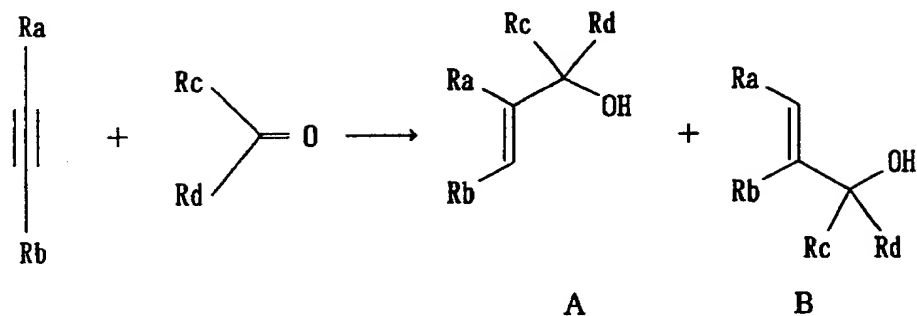
【0033】

I. アセチレン化合物と求電子官能基含有化合物との反応

(1) アセチレン化合物とアルデヒド又はケトンとの反応

【0034】

【化1】



(式中、Ra, Rb, Rc, Rdは有機置換基を表す。)

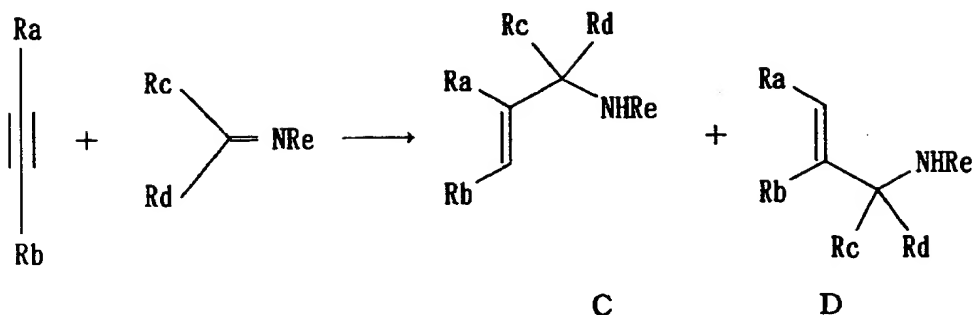
【0035】

生成物としては、付加物であるアリルアルコール体 (A) 及び／又は (B) が得られる。二重結合の付加位置は置換基によって異なり、2種類あるが、二重結合の立体はRa, Rbについてシス体のみ得られる。

(2) アセチレン化合物とイミンとの反応

【0036】

【化2】



(式中、Ra, Rb, Rc, Rd, Reは有機置換基を表す。Reはリチウム、マグネシウム等の金属であってもよい。)

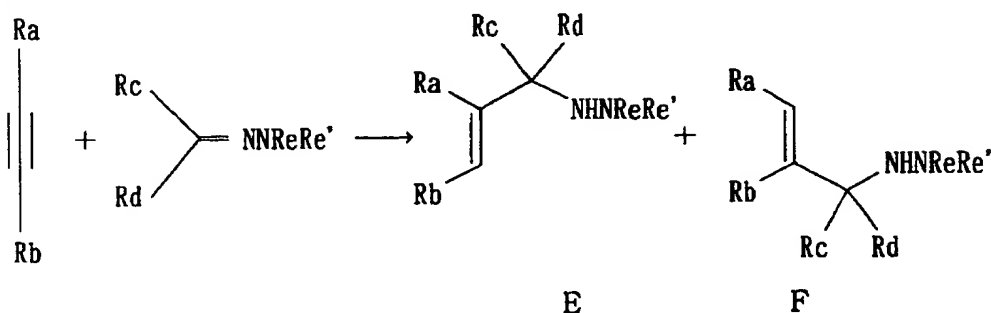
【0037】

生成物としては、付加物であるアリルアミン体 (C) 及び／又は (D) が得られる。

(3) アセチレン化合物とヒドラゾン化合物との反応

【0038】

【化3】



(式中、Ra, Rb, Rc, Rd, Re, Re' は有機置換基を表す。)

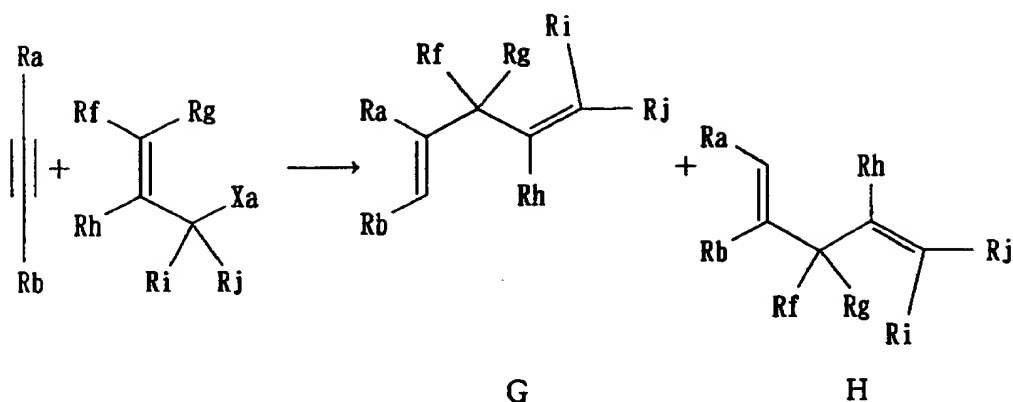
【0039】

生成物としては、付加物であるヒドラジン体 (E) 及び／又は (F) が得られる。

(4) アセチレン化合物とアリル化合物との反応

【0040】

【化4】



(式中、Ra, Rb, Rf, Rg, Rh, Ri, Rjは有機置換基を、Xaはハロゲン原子又は脱離基としての置換水酸基を表す。)

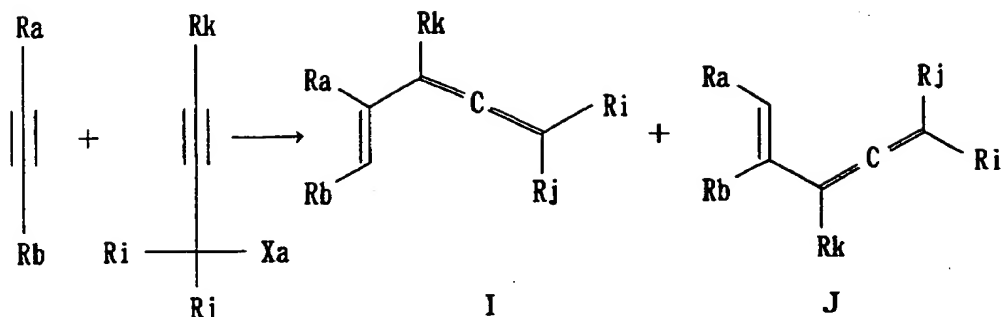
【0041】

生成物としては、Xaが脱離した付加物であるジエン体(G)及び／又は(H)が得られる。

(5) アセチレン化合物とプロパルギル化合物との反応

【0042】

【化5】



(式中、Ra, Rb, Rk, Ri, Rjは有機置換基を、Xaはハロゲン原子又は脱離基としての置換水素基を表す。)

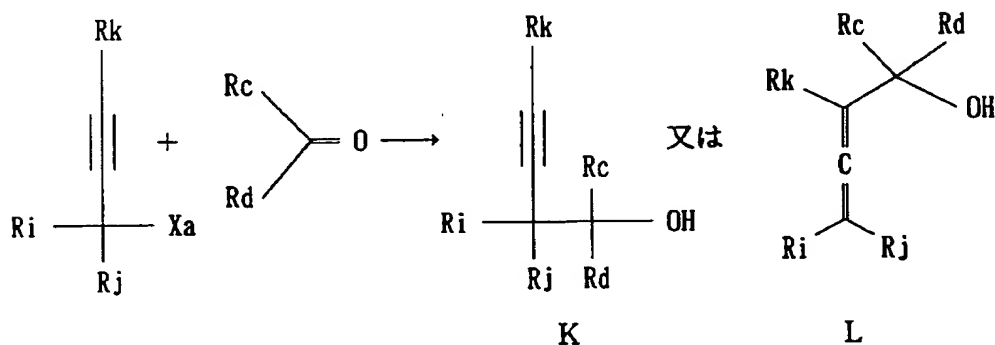
【0043】

生成物としては、Xaが脱離した付加物であるアレン体(I)及び/又は(J)が得られる。

(6) プロパルギル化合物とアルデヒド又はケトンとの反応

【0044】

【化6】



(式中、Rk, Ri, Rj, Rc, Rdは有機置換基を、Xaはハロゲン原子又は脱離基としての置換水素基を表す。)

【0045】

Rkが水素原子である末端アセチレン化合物の場合、生成物はXaが脱離した

付加物であるアセチレン体 (K) が得られる。R k が水素原子以外の有機置換基である場合、R c, R d 共に水素原子の場合は生成物は X a が脱離した付加物であるアレン体 (L) が得られるが、R c, R d がどちらか一方でも水素原子でない場合はアセチレン体 (K) が得られる。

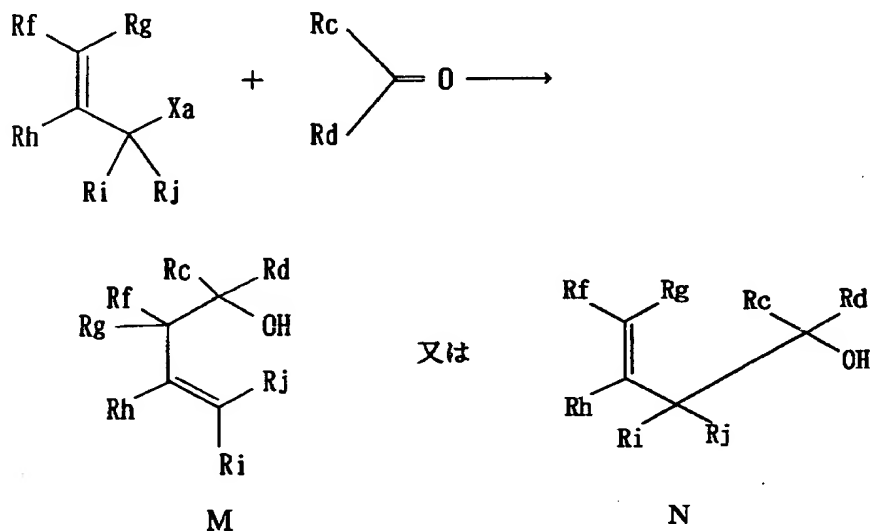
【0046】

II. オレフィン化合物と求電子官能基化合物との反応

(1) アリル化合物とアルデヒド又はケトンとの反応

【0047】

【化7】



(式中、R f, R g, R h, R i, R j, R c, R d は有機置換基を、X a はハロゲン原子又は脱離基としての置換水素基を表す。)

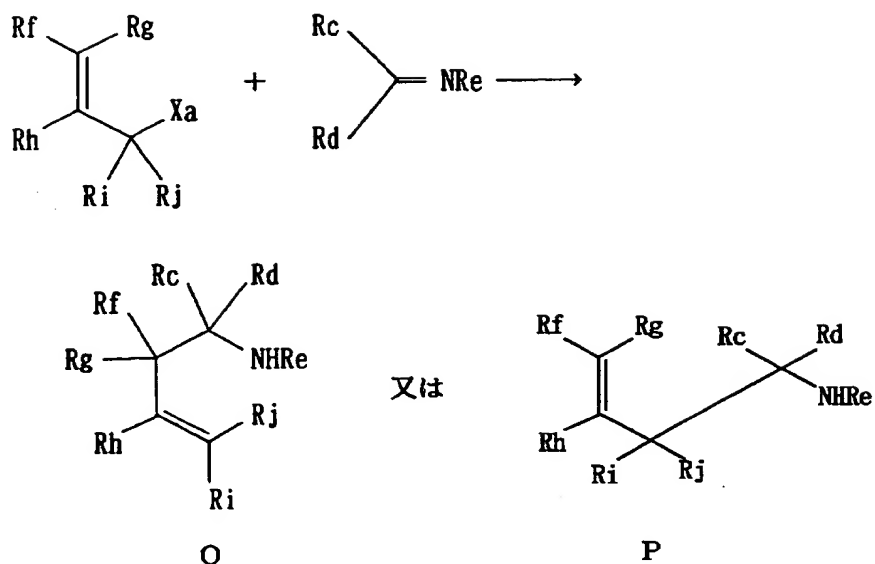
【0048】

生成物は、X a が脱離した付加物であるアルコール体 (M) 又は (N) である。

(2) アリル化合物とイミン化合物との反応

【0049】

【化8】



(式中、Rf, Rg, Rh, Ri, Rj, Rc, Rd, Reは有機置換基を、Xaはハロゲン原子又は脱離基としての置換水素基を表す。)

【0050】

生成物は、Xaが脱離した付加物であるアミン体(O)又は(P)である。

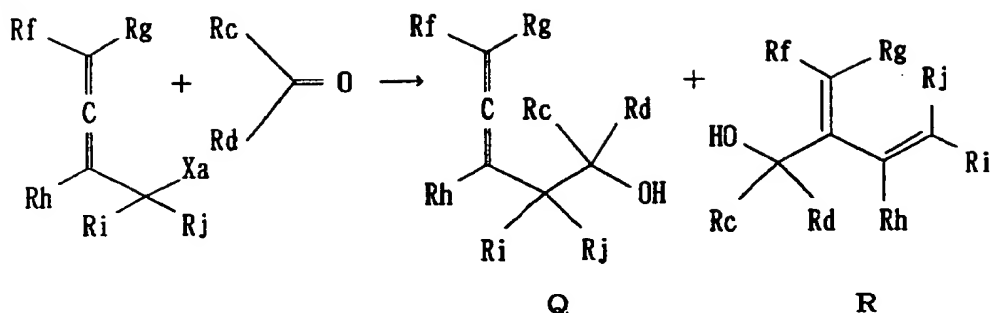
【0051】

III. アレン化合物と求電子官能基化合物との反応

(1) アレン化合物とアルデヒド又はケトンとの反応

【0052】

【化9】



(式中、Rf, Rg, Rh, Ri, Rj, Rc, Rdは有機置換基を、Xaはハロゲン原子又は脱離基としての置換水素基を表す。)

【0053】

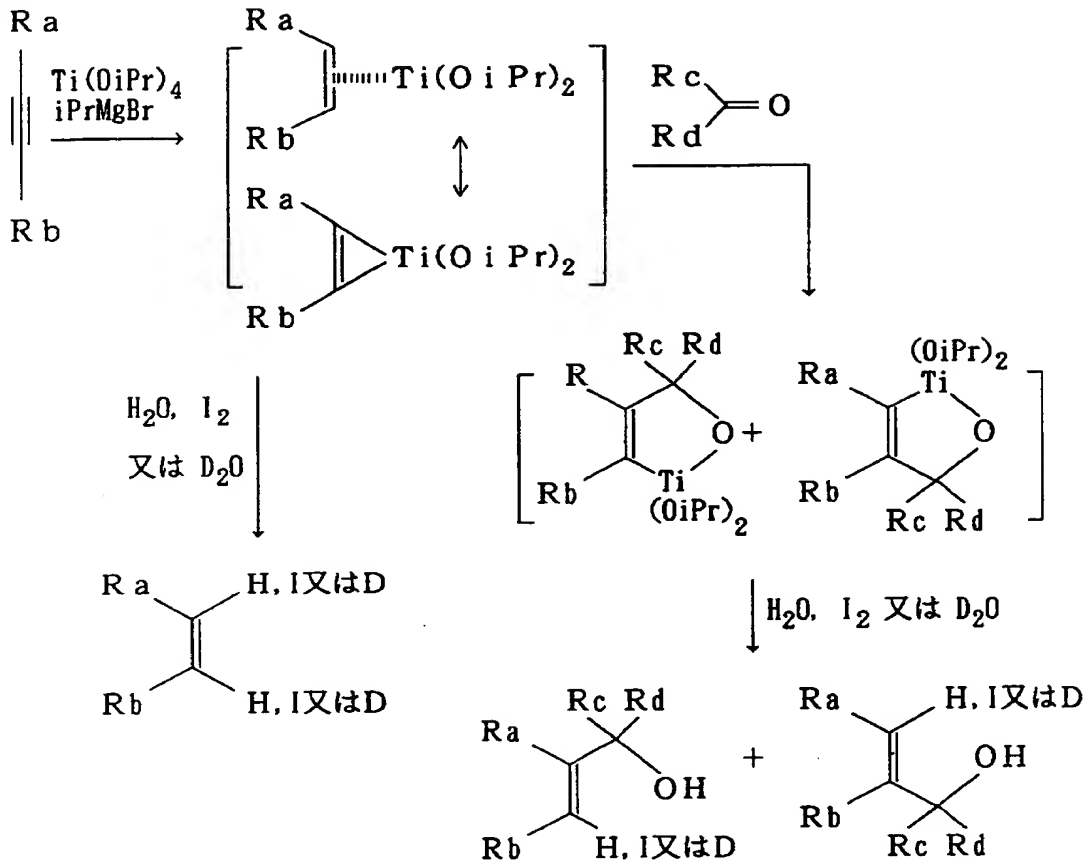
生成物は、Xaが脱離した付加物であるアレン体(Q)及び／又はジエン体(R)である。

【0054】

なお、上述した各反応では、反応後処理として、通常、求電子試剤でもある水を加え、チタン基部分を水素原子に置き換えるが、水の代わりに重水D₂Oを加えれば重水素原子Dが、また、ヨウ素を加えればヨウ素原子が分子内に入った化合物が得られる。また、求電子官能基含有化合物の代わりに、求電子試剤である水または重水を加えると、不飽和結合が環化されて水素原子または重水素原子が入った化合物が得られる。例えばアセチレン化合物では以下のようなものである。

【0055】

【化10】



【0056】

IV. 分子内に不飽和結合と求電子官能基を合わせ持つ化合物の反応

上記各反応で、不飽和結合と求電子官能基が同一分子内にある化合物（不飽和結合の α 位に求電子官能基がある場合〔アリルアルコール類、アリルハライド類、プロパルギルアルコール類、プロパルギルハライド類〕を除く）に当該チタン触媒を作用させると、分子内反応が起こる。

不飽和結合と求電子官能基を同一分子内に有する化合物としては、炭素鎖内にN、O、S原子を有していてもよく、かつ置換されていてもよい $C_1 \sim C_5$ のアルキレン基、置換されていてもよいフェニレン基等の一端に不飽和結合、他端に求電子官能基を有する化合物が挙げられる。

上記アルキレン基、フェニレン基は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、フェニル基、水酸基、置換シリル基保護水酸基、 $C_8 \sim C_{15}$ のアラルキルオキシアルキル基、

$C_3 \sim C_{17}$ のエステル基置換アルキル基等で置換されていてもよい。

不飽和結合としては、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルキニル基等が挙げられる。

上記 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルキニル基は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、フェニル基、置換シリル基、アルキル又は芳香族置換スズ基等で置換されていてもよい。

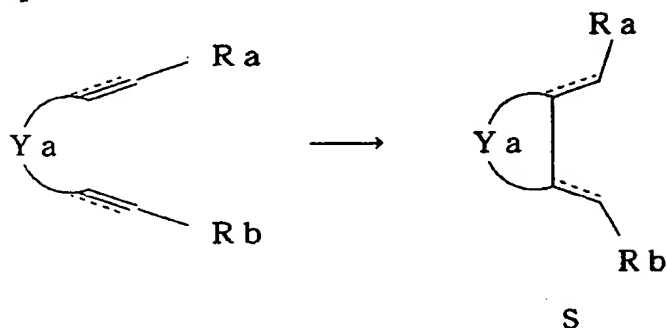
官能基としては、 $C_1 \sim C_{10}$ のカーバメート基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアシル基、 $C_2 \sim C_{11}$ のエステル基が挙げられる。

以下に代表的な反応型を挙げる。

(1) 非共役不飽和結合を2個持つ場合

【0057】

【化11】



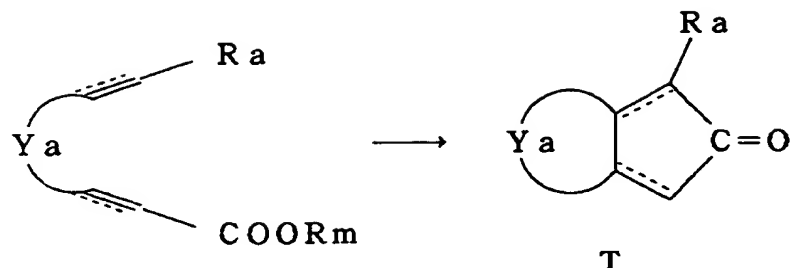
〔式中Y aは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、アミノ基又はフェニレン基を含んでもよい置換または無置換の鎖炭素数2～4のアルキレン基を表す。==は二重結合または三重結合を表し、---は炭素炭素単結合または二重結合を表す。R a、R bは前記に同じ。〕

【0058】

生成物としては、分子内で不飽和結合間の環化反応が起こり、環状化合物（S）が得られる。なお、R bがエステル基の場合、さらに環化した環状ケトン体（T）が得られる。

【0059】

【化12】



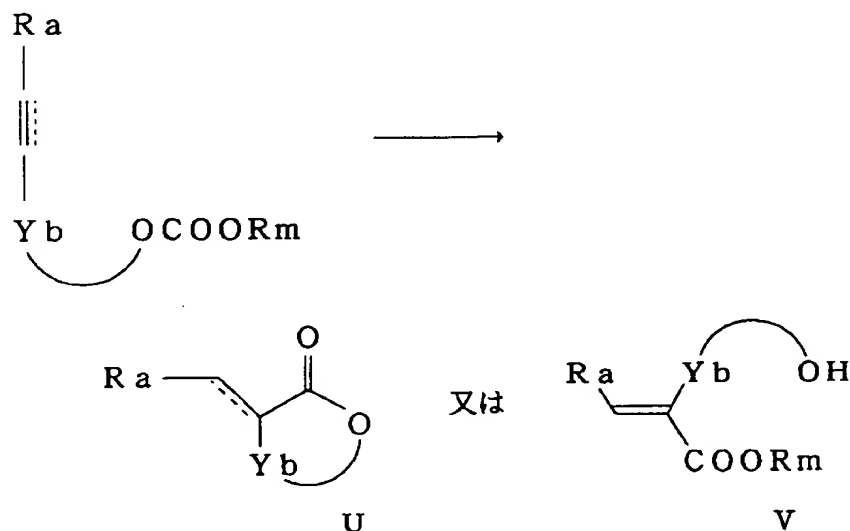
[式中、R a、Y a、 \equiv 、 \sim は前記に同じ。R mは炭素数1～10のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。]

【0060】

(2) 不飽和結合とカーボネート基を持つ場合

【0061】

【化13】



[式中Y bは、置換または無置換の鎖炭素数2～4のアルキレン基を表す。

\equiv 、 \sim 、R a、R mは前記に同じ。]

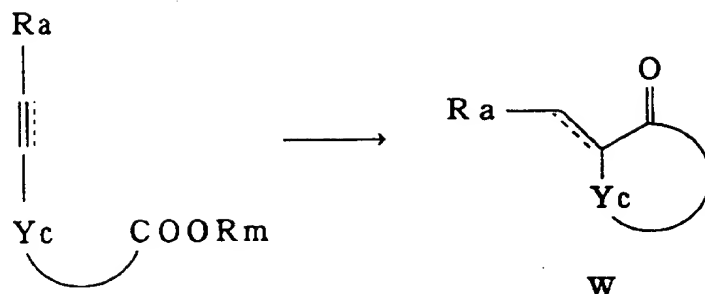
【0062】

生成物としては、分子内で環化反応したラクトン化合物(U)又は α 、 β 不飽和エステル体(V)が得られる。

(3) 不飽和結合とエステル基を持つ場合

【0063】

【化14】



〔式中Ycは、置換又は無置換の鎖炭素数3～5のアルキレン基を表す。

≡、—、Ra、Rmは前記に同じ。〕

【0064】

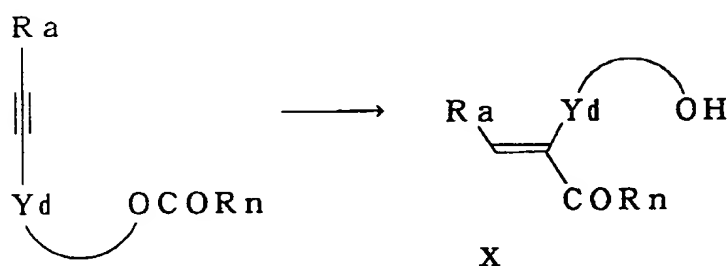
生成物としては、分子内で環化反応して環状ケトン化合物（W）が得られる。

（4）不飽和結合とアシル基を持つ場合

（a）三重結合とアシル基を持つ場合

【0065】

【化15】



〔式中Ydは、置換又は無置換の鎖炭素数2～7のアルキレン基を表す。Rnは炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、あるいは置換又は無置換のフェニル基を表す。Raは前記に同じ。〕

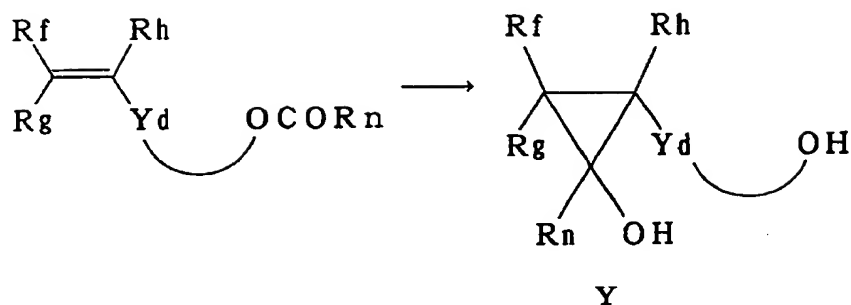
【0066】

生成物としては、α，β不飽和ケトン体（X）である。

（b）二重結合とアシル基を持つ場合

【0067】

【化16】



[式中、Rf、Rg、Rh、Yd、Rnは前記に同じ。]

【0068】

生成物としては、シクロプロパン化合物（Y）が得られる。

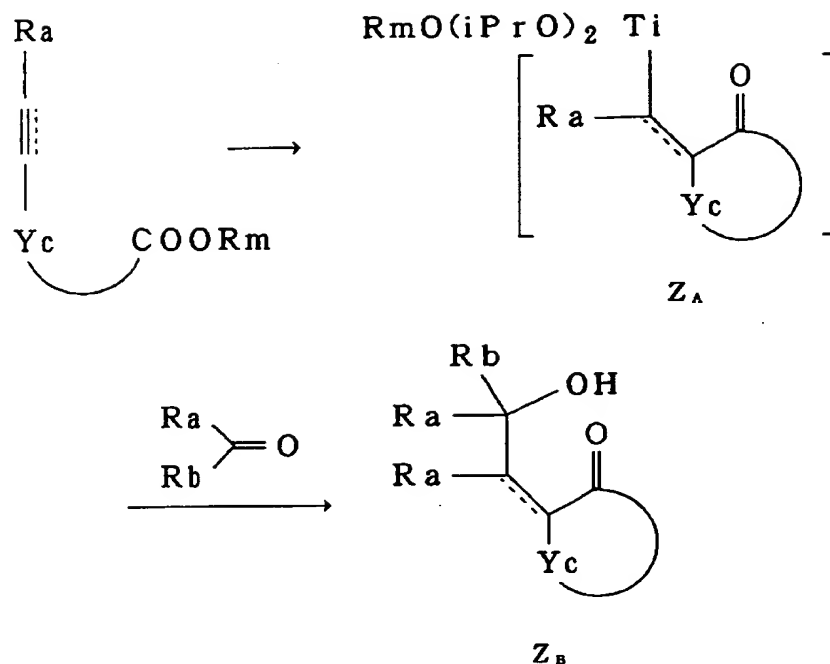
【0069】

V. 多段階反応

上記チタン触媒による不飽和結合含有化合物と求電子官能基含有化合物又は分子内不飽和結合及び求電子官能基含有化合物との反応の後、水等の求電子試剤を加える代わり、続いて求電子官能基含有化合物を加えると、チタン部分にさらに求電子官能基含有化合物が反応した化合物が得られ、多段階反応が可能となる。例えば、IV-3の場合、さらにアルデヒド又はケトンに反応させると以下のように有機チタン中間体（Z_A）を経て、多段階反応物（Z_B）が得られる。

【0070】

【化17】



〔式中 \equiv 、 \equiv 、 R_a 、 R_b 、 Y_c 、 R_m は前記に同じ。〕

【0071】

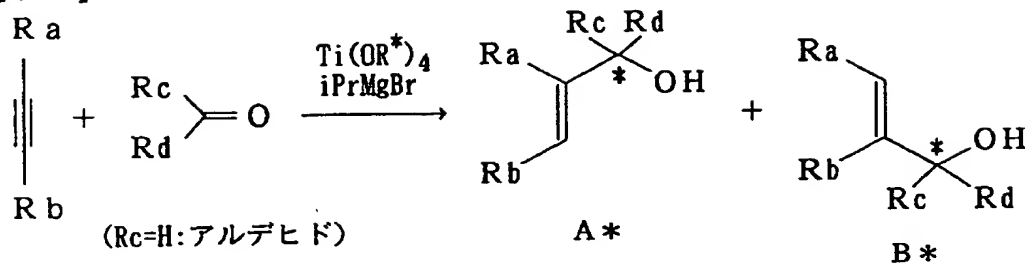
さらに、上述したようにチタン化合物として不斉配位子を持つものを使用すると、求電子官能基との反応を不斉反応化することができ、光学活性な化合物を得ることができる。

【0072】

具体的な反応例としては、例えば、アセチレン化合物とアルデヒドまたはケトン化合物の反応において、触媒とするチタン化合物の配位子に不斉配位子を持つものを使用すると、生成物として光学活性なアリルアルコール化合物（A*），（B*）が得られる。

【0073】

【化18】



[式中、*は光学活性であることを示す。Ra、Rb、Rc、Rd は前記に同じ。]

【0074】

以上、代表的な反応型を挙げたが、不飽和結合と求電子官能基の組み合わせ、分子内、分子間で種々の反応型が可能であり、本発明の有用性は大きい。

【0075】

【発明の効果】

本発明のチタン触媒、有機チタン反応試剤は、比較的反応活性の低い炭素-炭素不飽和結合を活性化して、求電子官能基との反応を触媒するものであり、しかも安価で工業的に有利である。また、かかるチタン触媒、有機チタン反応試剤を用いた炭素-炭素不飽和結合と求電子官能基との反応により確実にかつ工業的に炭素-炭素不飽和結合含有化合物と求電子官能基含有化合物との種々の付加反応物、或いは同一分子内に炭素-炭素不飽和結合と求電子官能基とを有する化合物の種々の分子内付加反応物を得ることができる。

【0076】

【実施例】

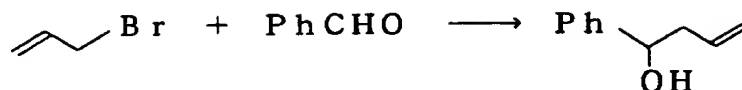
以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、Meはメチル基、Etはエチル基、i-Prはイソプロピル基、Buはブチル基、^tBuは^t-ブチル基、Phはフェニル基、Acはアセチル基、Tsはp-トルエンシルホニル基、TMSはトリメチルシリル基、OEEはエトキシエチルオキシ基を示す。また、特にことわらない限り、¹H-NMRは¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, δ (ppm))、¹³C-NMRは¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃, δ (ppm))を示す。

m))、IRはIR (NEAT) としての結果である。

実施例 1-1

【0077】

【化19】



【0078】

テトライソプロポキシチタン0.30ml (1.0mmol) とアリルブロミド (1.0mmol) のエチルエーテル (5ml) 溶液に、-50℃でイソプロピルマグネシウムブロミドの1.2モルエチルエーテル溶液1.67ml (2.0mmol) を滴下した。反応液を-50~-40℃で1時間攪拌すると黄色から褐色に変化した。これに-45~-40℃でベンズアルデヒド0.071ml (0.7mmol) を加え、30分で-10~0℃まで昇温した。1N塩酸水5mlを加え、室温まで昇温し分液した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、1-フェニル-3-ブテン-1-オール97mg (ベンズアルデヒドに対する収率94%) が得られた。


【0079】

実施例 1-2~1-14

実施例 1-1 のアリルブロミド、テトライソプロポキシチタン、イソプロピルマグネシウムブロミドをそれぞれ表-1のように代えると、1-フェニル-3-ブテン-1-オールが表1のような収率で得られた。

【0080】

【表1】

実施例	アリル化合物  X	チタン化合物	グリニヤール試剤	1-フェニル-3-ブテン-1-オール の収率 (%)
1-1	X=Br	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	94
1-2	Br	ClTi(O-i-Pr) ₃	i-PrMgBr	92
1-3	Br	Cl ₂ Ti(O-i-Pr) ₂	i-PrMgBr	12
1-4	Br	TiCl ₄	i-PrMgBr	20
1-5	Br	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgCl	93
1-6	Br	Ti(O-i-Pr) ₄	EtMgBr	72
1-7	Br	Ti(O-i-Pr) ₄	n-PrMgBr	93
1-8	I	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	96
1-9	Cl	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	92
1-10	OAc	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	61
1-11	OC(O)OEt	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	74
1-12	OPh	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	89
1-13	OTs	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	57
1-14	OP(O)(OEt) ₂	Ti(O-i-Pr) ₄	i-PrMgBr	83

【0081】

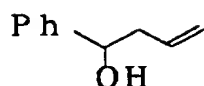
実施例 1-15

テトライソプロポキシチタン0.90ml (3.0mmol) とアリルブロミド (3.0mmol) のn-ブチルエーテル (5ml) 溶液に、-78℃でイソプロピルマグネシウムブロミドの0.97mol n-ブチルエーテル溶液6.2ml (6.0mmol) を滴下した。反応液を-50~-40℃で1時間攪拌した後、これにベンズアルデヒド0.21ml (2.1mmol) を加え、30分で0℃まで昇温した。3N塩酸水10mlを加え、室温まで昇温し分液した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、1-

フェニル-3-ブテン-1-オール 252 mg (ベンズアルデヒドに対する収率 81%) が得られた。

【0082】

【化20】



【0083】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 2.42-2.51 (m, 2H)
 2.56 (brs, 1H)
 4.63 (t, $J=6.4\text{ Hz}$, 1H)
 5.04-5.19 (m, 2H)
 5.67-5.84 (m, 1H)
 7.18-7.39 (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 43.7, 73.3, 118.2, 125.8, 127.4
 128.3, 134.4, 143.8


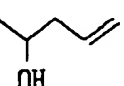

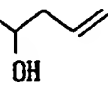

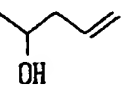

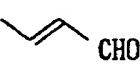
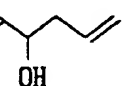


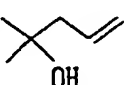

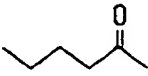
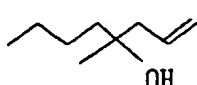
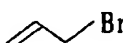
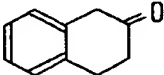
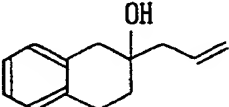


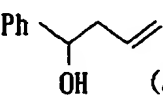
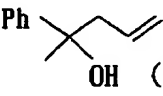
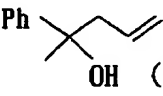
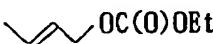
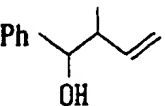
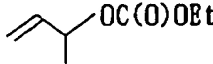
【0084】

実施例 2-1 ~ 2-17

実施例 1-1 のアリルブロミド、ベンズアルデヒドをそれぞれ表 2, 3 のように代えると、対応するアリルアルコール体が表 2, 3 のような収率で得られた。

【0085】

【表2】

実施例	アリル化合物	アルデヒド又は ケトン	生成物	収率(%) (アンチ: シン)
2-1		m-Br-PhCHO	m-Br-Ph 	80
2-2		p-MeO ₂ C-PhCHO	p-MeO ₂ C-Ph 	77
2-3		n-C ₅ H ₁₁ CHO	nC ₅ H ₁₁ 	87
2-4		Ph 	Ph 	88
2-5		Ph 	Ph 	85
2-6				82
2-7				92
2-8		PhCHO + Ph 	Ph  + Ph  (84) Ph  (16)	91
2-9		PhCHO	} Ph 	50(75:25)
2-10		PhCHO		74(75:25)

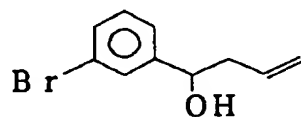
【0086】

【表 3】

実施例	アリル化合物	アルデヒド又は ケトン	生 成 物	収率 (%) (アンチ: シン)
2-11		PhCHO		23(>97:3)
2-12		PhCHO		73(>97:3)
2-13		PhCHO		12
2-14		PhCHO		56
2-15		PhCHO		84
2-16		PhCHO		83(>97:3)
2-17		PhCHO		78(77:23)

【0087】

【化 2 1】



【0088】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 2.22 (b r s, 1 H)

2.35-2.56 (m, 2 H)

4.67 (t, $J=6.4\text{ Hz}$, 1 H)

5.09-5.20 (m, 2 H)

5.68-5.85 (m, 1 H)

7.15-7.28 (m, 2H)

7.39 (dt, $J=7.5, 1.7$ Hz, 1H)

7.50 (s, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 43.7, 72.4, 118.9, 122.5,

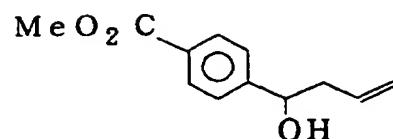
124.4, 128.9, 129.9,

130.5, 133.8,

146.1

【0089】

【化22】



【0090】

^1H -NMR, δ : 2.39-2.55 (m, 2H)

2.99 (br s, 1H)

3.87 (s, 3H)

4.75 (t, $J=6.5$ Hz, 1H)

5.06-5.15 (m, 2H)

5.67-5.83 (m, 1H)

7.38 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)

7.95 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)

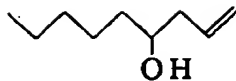
^{13}C -NMR, δ : 43.5, 51.9, 72.7, 118.4, 125.6,

128.9, 129.5, 133.8, 149.1,

166.9

【0091】

【化23】



【0092】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.88 (t, $J=6.6\text{ Hz}$, 3H)

1.18-1.52 (m, 8H)

1.72 (brs, 1H)

2.05-2.35 (m, 2H)

3.57-3.68 (m, 1H)

5.07-5.17 (m, 2H)

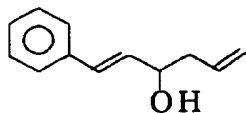
5.74-5.89 (m, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 14.0, 22.6, 25.3, 31.8, 36.7,

41.9, 70.7, 117.9, 134.9

【0093】

【化24】



【0094】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.93 (brs, 1H)

2.32-2.50 (m, 2H)

4.35 (ddt, $J=1.0, 6.3, 5.6\text{ Hz}$, 1H)

5.12-5.23 (m, 2H)

5.77-5.93 (m, 1H)

6.23 (dd, $J=6.3, 15.9\text{ Hz}$, 1H)

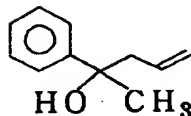
6.60 (dd, $J=1.0, 15.9\text{ Hz}$, 1H)

7.19-7.40 (m, 5H)

^{13}C -NMR, δ : 41.9, 71.7, 118.4, 126.4,
127.6, 128.5, 130.3, 131.5,
134.0, 136.6

【0095】

【化25】



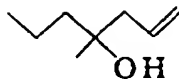
【0096】

^1H -NMR, δ : 1.53 (s, 3H)
2.22 (br s, 1H)
2.48 (dd, $J=8.3, 13.7\text{ Hz}$, 1H)
2.67 (dd, $J=6.5, 13.7\text{ Hz}$, 1H)
5.06-5.15 (m, 2H)
5.53-5.68 (m, 1H)
7.16-7.46 (m, 5H)

^{13}C -NMR, δ : 29.7, 48.4, 73.6, 119.3, 124.7,
126.5, 128.1, 133.6, 147.5

【0097】

【化26】



【0098】

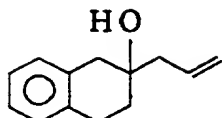
^1H -NMR, δ : 0.89 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 3H)
1.14 (s, 3H)
1.20-1.48 (m, 6H)
1.61 (br s, 1H)
2.20 (d, $J=7.1\text{ Hz}$, 2H)
5.04-5.14 (m, 2H)

5.76-5.93 (m, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 14.0, 23.2, 26.0, 26.6, 41.5,
46.2, 72.1, 118.4, 134.1

【0099】

【化27】



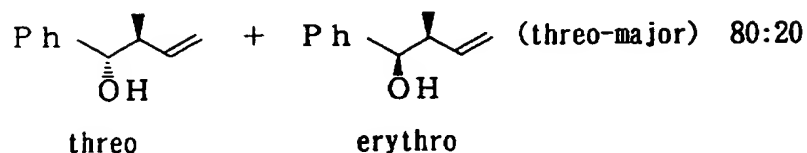
【0100】

^1H -NMR, δ : 1.67-1.87 (m, 2H)
1.96 (br s, 1H)
2.28 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H)
2.66-3.03 (m, 4H)
5.06-5.19 (m, 2H)
5.84-6.01 (m, 1H)
6.96-7.20 (m, 4H)

^{13}C -NMR, δ : 26.0, 33.5, 41.5, 45.5, 70.3,
118.8, 125.7, 125.8, 128.5,
129.4, 133.3, 134.3, 135.3

【0101】

【化28】



【0102】

^1H -NMR, δ : 0.87 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 2H)
1.01 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 2H)
2.42-2.54 (m, 1H)
2.52-2.64 (m, 1H)

4.36 (d, $J=7.9\text{ Hz}$, 1H)

4.62 (d, $J=5.5\text{ Hz}$, 1H)

5.01-5.26 (m, 2H)

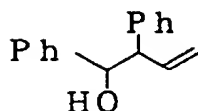
5.69-5.89 (m, 1H)

7.22-7.45 (m, 5H)

^{13}C -NMR, δ : (threo) 16.4, 46.1, 77.8, 116.6,
126.8, 127.5, 128.1, 140.6,
142.4
(erythro) 14.0, 44.6, 77.2, 115.4,
126.5, 127.2, 128.0, 140.3,
142.5

【0103】

【化29】



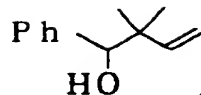
【0104】

^1H -NMR, δ : 2.37 (brs, 1H)
3.48-3.58 (m, 1H)
4.82 (d, $J=4.5\text{ Hz}$, 1H)
5.15-5.28 (m, 2H)
6.16-6.31 (m, 1H)
6.98-7.37 (m, 10H)

^{13}C -NMR, δ : 58.9, 76.8, 118.1, 126.3,
126.4, 127.1, 127.6, 128.1,
137.6, 140.4, 141.6

【0105】

【化30】



【0106】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.96 and 1.01 (2 s, 6 H)

2.08 (b r s, 1 H)

4.41 (s, 1 H)

5.08 (d, $J=19.5\text{ Hz}$, 1 H)

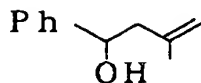
5.13 (d, $J=16.5\text{ Hz}$, 1 H)

5.92 (dd, $J=16.5, 19.5\text{ Hz}$, 1 H)

7.20-7.40 (m, 5 H)

【0107】

【化31】



【0108】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.78 (s, 3 H)

2.21 (b r s, 1 H)

2.41 (d, $J=4.5\text{ Hz}$, 2 H)

4.79 (t, $J=4.5\text{ Hz}$, 1 H)

4.84 and 4.91 (2 b r s, 2 H)

7.22-7.40 (m, 5 H)

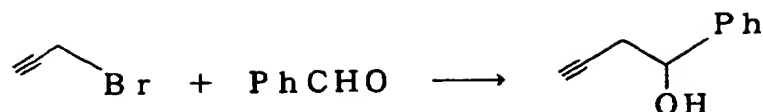
$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 22.3, 48.1, 71.5, 113.8, 125.7,

127.3, 128.2, 142.2, 144.0

実施例 3-1

【0109】

【化32】



【0110】

テトライソプロポキシチタン0.425ml (1.43mmol) とプロパルギルブロミド0.127ml (1.43mmol) のエチルエーテル (10ml) 溶液に、-50℃でイソプロピルマグネシウムブロミドの1.43モルエチルエーテル溶液1.90ml (2.72mmol) を滴下した。反応液を-50~-40℃で1時間攪拌した。これに-40℃でベンズアルデヒド0.102ml (1.0mmol) を加え、30分で-20℃まで昇温した。1N塩酸水を加え、室温まで昇温し分液した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、4-フェニル-1-ブチン-4-オール124mg (収率85%) が得られた。


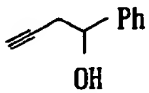

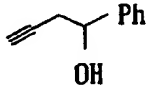
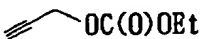
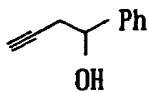

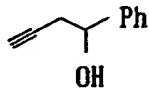
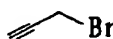
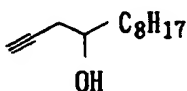

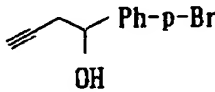

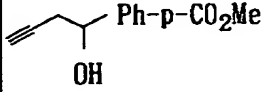

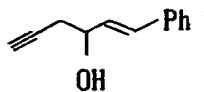

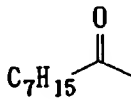
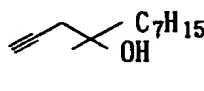
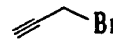
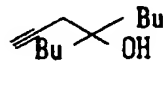

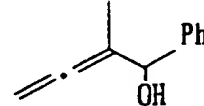
【0111】

実施例3-2~3-21

実施例3-1のプロパルギルブロミド、ベンズアルデヒドを表4, 5のように代えると、対応するアルコール体が表4, 5のような収率で得られた。


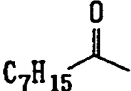
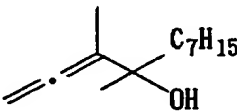

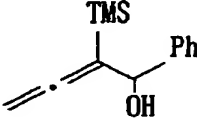

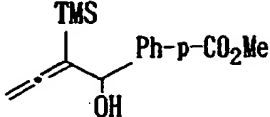

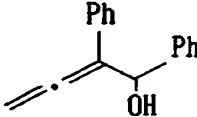
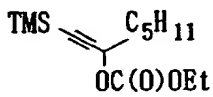
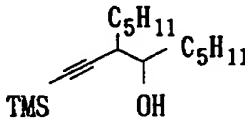
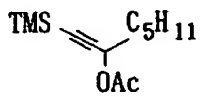
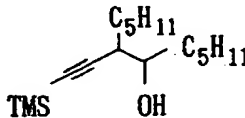
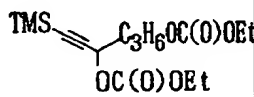
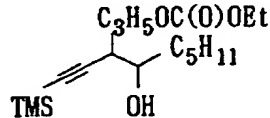
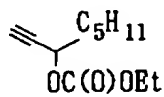

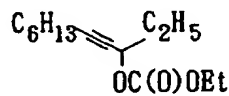
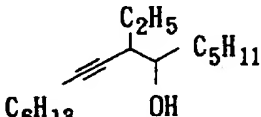
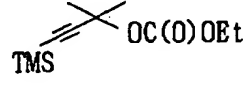
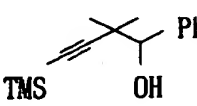
【0112】

【表4】

実施例	プロパルギル化合物	アルデヒド	生成物	収率(%) (アンチ:シン)
3-1		PhCHO		85
3-2		PhCHO		82
3-3		PhCHO		74
3-4		PhCHO		36
3-5		C ₈ H ₁₇ CHO		91
3-6		p-BrPhCHO		91
3-7		p-MeO ₂ CPhCHO		86
3-8		Ph-CH=CH-CHO		74
3-9				85
3-10		BuC(O)Bu		78
3-11		PhCHO		89

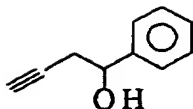
【0113】

【表5】

実施例	プロパルギル化合物	アルデヒド	生成物	収率(%) (アンチ:シン)
3-12				83
3-13		PhCHO		83
3-14		p-MeO ₂ CPhCHO		79
3-15		PhCHO		86
3-16		C ₅ H ₁₁ CHO		70(80:20)
3-17		C ₅ H ₁₁ CHO		77(80:20)
3-18		C ₅ H ₁₁ CHO		88(76:24)
3-19		C ₅ H ₁₁ CHO		89(75:25)
3-20		C ₅ H ₁₁ CHO		89(72:28)
3-21		PhCHO		78

【0114】

【化33】



【0115】

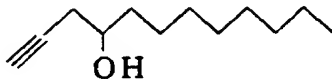
$^1\text{H-NMR}$, δ : 2.06 (t, $J=2.6\text{ Hz}$, 1H)
 2.62 (dd, $J=2.6\text{ Hz}$, 6.4 Hz, 2H)
 4.84 (t, $J=6.3\text{ Hz}$, 1H)
 7.2-7.4 (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 29.3, 70.9, 72.2, 80.6, 125.7,
 127.9, 128.4, 142.4

IR: 695, 750, 855, 1045, 1245, 1450, 1495,
 1600, 1710, 1945, 2110, 2915, 3280,
 3350 (cm^{-1})

【0116】

【化34】



【0117】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.85 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)
 1.1-1.4 (m, 12H)
 1.50 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 2H)
 2.02 (t, $J=2.6\text{ Hz}$, 1H)
 2.20 (bs, 1H)
 2.34 (m, 2H)
 3.72 (quinted, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H)

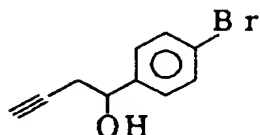
$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 14.0, 22.6, 25.5, 27.6, 29.2,
 29.5, 31.8, 36.2, 69.8, 70.6,

80.9

IR: 845, 1065, 1120, 1250, 1455, 1710,
2115, 2850, 2890, 3295, 3340 (cm^{-1})

【0118】

【化35】



【0119】

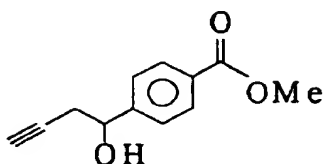
^1H -NMR, δ : 2.07 (t, $J=2.6\text{ Hz}$, 1H)
2.59 (dd, $J=2.6\text{ Hz}$, 6.6 Hz, 2H)
2.73 (bs, 1H)
4.80 (t, $J=6.3\text{ Hz}$, 1H)
7.24 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H)
7.47 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H)

^{13}C -NMR, δ : 29.3, 71.4, 80.1, 121.7, 127.4,
131.5, 141.3

IR: 760, 820, 1005, 1055, 1190, 1255, 1400,
1485, 1590, 1700, 1745, 2100, 2880,
3275, 3360 (cm^{-1})

【0120】

【化36】



【0121】

^1H -NMR, δ : 2.07 (t, $J=2.6\text{ Hz}$, 1H)
2.64 (dd, $J=1.6\text{ Hz}$, 6.8 Hz, 2H)

3.00 (bs, 1H), 3.89 (s, 3H)

4.91 (bs, 1H)

7.45 (d, J=8.3 Hz)

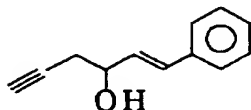
7.99 (d, J=8.2 Hz)

^{13}C -NMR, δ : 29.3, 52.0, 71.3, 71.7, 80.0,
125.7, 129.6, 147.5, 166.8

IR: 700, 765, 855, 960, 1015, 1055, 1105,
1180, 1265, 1440, 1570, 1615, 1710,
1930, 2120, 2920, 3280, 3410 (cm^{-1})

[0122]

【化37】



[0123]

^1H -NMR, δ : 2.08 (t, J=2.7 Hz, 1H)

2.54 (dddd, J=2.1 Hz, 3.0 Hz,
5.8 Hz, 2H)

2.69 (bs, 1H)

4.45 (q, J=6.1 Hz, 1H)

6.27 (dd, J=6.3 Hz, 15.9 Hz, 1H)

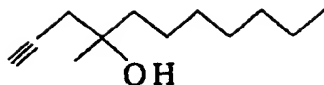
6.64 (d, J=15.9 Hz, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 27.6, 70.6, 71.0, 80.2, 126.5,
127.8, 128.5, 129.9, 131.2,
136.3

IR: 690, 750, 850, 970, 1035, 1100, 1265,
1420, 1450, 1500, 1600, 1710, 2130,
2810, 3025, 3290, 3370 (cm^{-1})

【0124】

【化38】



【0125】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.85 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)

1.26 (s, 3H)

1.2-1.4 (m, 10H)

1.49-1.59 (m, 2H)

1.94 (bs, 1H)

2.04 (t, $J=2.7\text{ Hz}$, 1H)

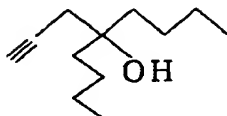
2.33 (d, $J=1.5\text{ Hz}$, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 14.0, 22.6, 23.9, 26.2, 29.2,
30.0, 31.7, 32.3, 41.1, 71.1,
71.6, 80.9

IR: 775, 910, 950, 1050, 1270, 1385, 1470,
1720, 2140, 2870, 2925, 3315,
3365 (cm^{-1})

【0126】

【化39】



【0127】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.14 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H)

1.2-1.4 (m, 8H)

1.4-1.6 (m, 4H)

1.81 (bs, 1H)

2.01 (t, $J=2.7\text{ Hz}$, 1H)

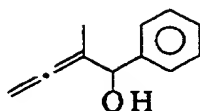
2.31 (d, $J=2.6\text{ Hz}$, 2H)

^{13}C -NMR, δ : 13.9, 23.1, 25.6, 30.1, 38.3,
70.9, 73.3, 80.8

IR: 845, 1005, 1135, 1260, 1385, 1455,
1715, 1750, 2120, 2865, 2970, 3300,
3400 (cm^{-1})

【0128】

【化40】



【0129】

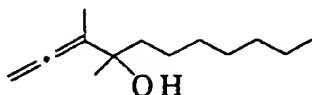
^1H -NMR, δ : 1.55 (t, $J=3.1\text{ Hz}$, 3H)
2.49 (d, $J=3.8\text{ Hz}$, 1H)
4.87 (m, 2H)
5.07 (bs, 1H)
7.2-7.4 (m, 5H)

^{13}C -NMR, δ : 14.4, 74.6, 77.5, 102.5, 126.4,
127.6, 128.2, 141.8, 204.8

IR: 695, 730, 845, 1015, 1165, 1365, 1440,
1495, 1595, 1955, 2910, 3340 (cm^{-1})

【0130】

【化41】



【0131】

^1H -NMR, δ : 0.86 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)
1.20-1.31 (m, 10H)
1.28 (s, 3H)

1.49-1.59 (m, 2H)

1.69 (t, J=3.2 Hz)

1.79 (bs, 1H)

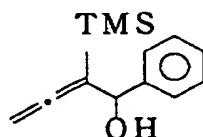
4.76 (q, J=3.1 Hz)

^{13}C -NMR, δ : 14.1, 14.6, 22.7, 24.0, 27.1,
29.3, 30.0, 31.9, 40.4, 77.0,
105.8, 204.4

IR: 845, 925, 1090, 1125, 1255, 1375, 1455,
1705, 1955, 2865, 2920, 3345 (cm^{-1})

【0132】

【化42】



【0133】

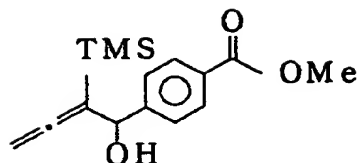
^1H -NMR, δ : 0.20 (s, 9H)
2.72 (d, J=4.4 Hz, 1H)
4.86 (dd, J=1.9 Hz, 2.8 Hz, 2H)
5.44 (bs, 1H)
7.4-7.6 (m, 5H)

^{13}C -NMR, δ : -1.18, 72.6, 72.8, 101.2,
126.8, 127.6, 128.1, 143.0,
207.0

IR: 705, 755, 845, 1050, 1200, 1255, 1410,
1460, 1500, 1605, 1935, 2960,
3370 (cm^{-1})

【0134】

【化43】



【0135】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.04 (s, 9H), 2.90 (bs, 1H)

3.85 (s, 3H)

4.54 (dd, $J=1.2\text{ Hz}$, 2.1 Hz , 2H)

5.27 (bs, 1H)

7.38 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H)

7.94 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -1.08, 51.9, 72.2, 72.8, 100.8,

126.5, 129.1, 129.4, 148.4,

166.9, 207.8

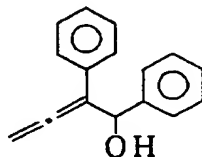
IR: 700, 745, 830, 1005, 1035, 1100, 1185,

1275, 1405, 1435, 1605, 1700, 1920,

2945, 3440 (cm^{-1})

【0136】

【化44】



【0137】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 5.17 (m, 2H)

5.65 (bs, 1H)

2.28 (bs, 1H)

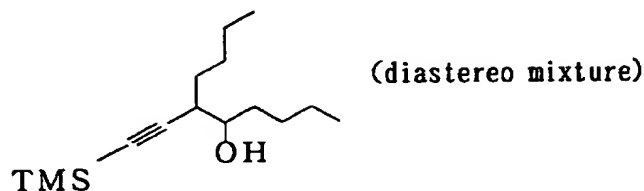
7.1-7.5 (m, 10H)

^{13}C -NMR, δ : 72.3, 81.0, 109.8, 126.8,
126.9, 127.7, 128.3, 133.9,
141.9, 207.7

IR: 690, 760, 795, 850, 910, 950, 1020,
1180, 1255, 1380, 1450, 1490, 1595,
1705, 1880, 1935, 2910, 3030,
3390 (cm^{-1})

[0138]

【化45】



[0139]

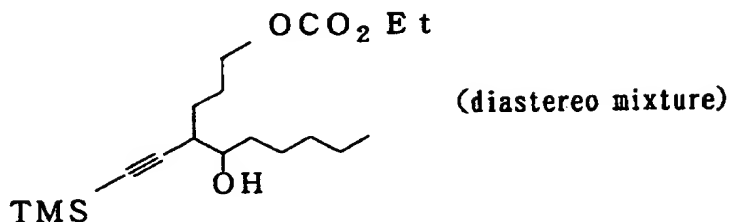
^1H -NMR, δ : 0.135 (s, 9H) (minor)
0.142 (s, 9H) (major)
0.88 (t, $J=6.5\text{ Hz}$, 6H)
1.77 (bs, 1H) (minor)
1.80 (bs, 1H) (major)
2.41 (dt, $J=4.5\text{ Hz}$, 9.0 Hz , 1H) (major)
2.49 (dt, $J=4.7\text{ Hz}$, 9.3 Hz , 1H) (minor)
3.43 (m, 1H) (major)
3.53 (m, 1H) (minor)

^{13}C -NMR, δ : 0.13, 14.0, 22.5, 25.5, 27.1,
29.9, 31.5, 31.7, 33.7, 35.5,
40.2, 72.9 (major), 73.4 (minor),
87.7 (minor), 88.6 (major), 106.6 (major),
107.7 (minor)

IR: 690, 755, 840, 925, 1020, 1055, 1120,
1250, 1380, 1405, 1460, 2170, 2860,
2930, 3370 (cm^{-1})

【0140】

【化46】



【0141】

^1H -NMR, δ : 0.13 (s, 9H) (minor)
0.14 (s, 9H) (major)
0.88 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)
1.29 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 3H)
1.37-1.98 (m, 12H)
2.41-2.54 (m, 1H)
3.39-3.48 (1H) (major)
3.51-3.58 (1H) (minor)
4.15 (t, $J=6.3\text{ Hz}$, 2H)
4.17 (q, $J=7.1\text{ Hz}$, 2H)

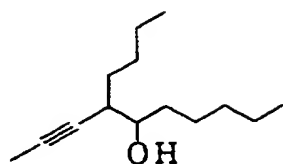
^{13}C -NMR, δ : 0.06, 13.9, 14.2, 22.5,
25.3 (minor), 25.4 (major), 26.2 (minor),
26.7 (minor), 26.8 (major), 27.8,
31.7, 33.9 (minor), 35.4, 39.8,
63.8, 67.5 (major), 67.6 (minor),
72.9 (major), 73.3 (minor), 88.4 (minor),
89.3 (major), 105.5 (major),
106.8 (minor), 155.2

IR: 700, 770, 810, 855, 1025, 1095, 1270,

1385, 1465, 1605, 1755, 2170, 2950,
3450 (cm^{-1})

【0142】

【化47】



(diastereo mixture)

【0143】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.86 (t, $J=6.5\text{ Hz}$, 6H)

1.1-1.7 (m, 16H)

2.00 (bs, 1H)

2.07 (d, $J=2.4\text{ Hz}$) (minor)

2.10 (d, $J=2.4\text{ Hz}$) (major)

2.33-2.40 (m, 1H) (major)

2.45-2.49 (m, 1H) (minor)

3.37-3.57 (m, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 13.9, 22.5, 25.4, 27.1, 30.0,

31.5, 31.7, 33.6, 35.4,

38.8 (major), 39.1 (minor), 71.1 (minor),

71.7 (major), 72.9 (major), 73.3 (minor),

84.1 (major), 85.0 (minor)

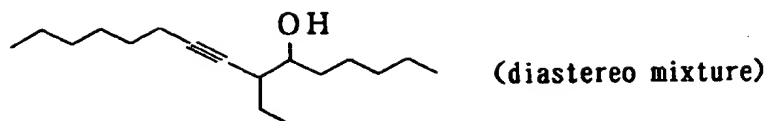
IR: 715, 845, 915, 1030, 1120, 1255, 1380,

1460, 1710, 2115, 2860, 2915, 3300,

3350 (cm^{-1})

【0144】

【化48】



【0145】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.86 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 6H)

0.98 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 3H)

1.2-1.6 (m, 18H)

1.82 (bs, 1H)

2.16 (dt, $J=2.2\text{ Hz}$, 6.9 Hz , 2H)

2.23-2.31 (m, 1H) (major)

2.32-2.42 (m, 1H) (minor)

3.35-3.45 (m, 1H) (major)

3.46-3.55 (m, 1H) (minor)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 12.0, 12.1, 13.9, 18.7, 22.5,

22.6, 23.6, 25.3, 25.5, 28.5,

29.0, 31.3, 31.8, 33.8, 35.6,

41.1, 73.0 (major), 73.5 (minor),

79.0 (major), 80.2 (minor), 83.7 (minor),

84.6 (major).

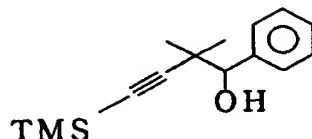
IR: 720, 810, 905, 1015, 1085, 1155, 1250,

1375, 1455, 1735, 2120, 2860, 2920,

3365 (cm^{-1})

【0146】

【化49】



【0147】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.39 (s, 9H)

1.29 (s, 3H)

1.46 (s, 3H)

2.78 (d, $J=4.4\text{ Hz}$)

4.68 (d, $J=4.1\text{ Hz}$)

7.5-7.6 (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 0.09, 24.6, 26.1, 80.1, 87.0,

111.6, 127.5, 127.7, 139.9

IR (NUJOL): 660, 710, 745, 765, 850, 915,

980, 1015, 1035, 1050, 1095,

1145, 1205, 1255, 1350, 1390,

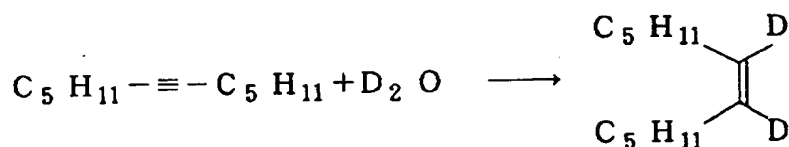
1465, 1765, 2175, 2920,

3440 (cm^{-1})

実施例4-1

【0148】

【化50】



【0149】

テトライソプロポキシチタン0.275ml (0.938mmol)と6-ドデシン125mg (0.75mmol)のエチルエーテル(10ml)溶液に、アルゴン雰囲気下、 -78°C でイソプロピルマグネシウムクロリドの1.53モ

ルエチルエーテル溶液 1.53 ml (2.34 mmol) を滴下した。反応液を -50°C まで 30 分で昇温したのち 2 時間攪拌した。 -78°C に再冷却したのち、重水 1 ml を加え、室温まで昇温し 1 N 塩酸水を加え、分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、(Z)-6,7-ジデューテリオ-6-ドデセン 104 mg (収率 81%) が得られた。

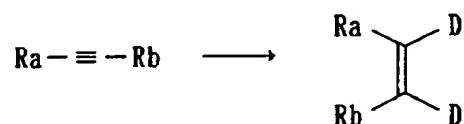
【0150】

実施例 4-2~4-6

実施例 4-1 の 6-ドデセンを表 6 のように代えると、対応する重水素化体が表 6 のような収率で得られた。

【0151】

【表 6】



実施例	Ra	Rb	収率 (%)	Z : E
4-1	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	81	>99:1
4-2	C ₆ H ₁₃	Me	100	>99:1
4-3	C ₆ H ₁₃	CH ₂ OEE	100	>99:1
4-4	Ph	Me	74	>99:1
4-5	Ph	Ph	96	99.4:0.6
4-6	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	94(89)	>99:1
4-7	Me ₃ Si	Me ₃ Si	100	>99:1

【0152】

実施例 4-1 : (Z)-6,7-Dideuterio-6-dodecene

¹H-NMR, δ : 0.89 (t, J=6.9 Hz, 6H)

1.21-1.42 (m, 12H)

2.01 (t, J=6.8 Hz, 4H)

^{13}C -NMR, δ : 14.04, 22.58, 27.05, 29.46,
31.55, 129.10, 129.40, 129.71

IR: 2925, 2855, 1730, 1460 (cm^{-1})

【0153】

実施例4-2: (Z)-2, 3-Dideuterio-2-nonene

^1H -NMR, δ : 0.88 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 3H)

1.12-1.44 (m, 8H)

1.59 (s, 2H)

1.95-2.10 (m, 3H)

【0154】

実施例4-3: 1-Ethoxyethylether of (Z)-2, 3-dideuterio-2-nonene-1-ol

^1H -NMR, δ : 0.88 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)

1.22 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 3H)

1.33 (d, $J=5.4\text{ Hz}$, 3H)

1.18-1.42 (m, 8H)

2.06 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 2H)

3.50 and 3.64 (dq, $J=9.4$,
7.1 Hz, 2H)

4.10 (m, 2H)

4.74 (q, $J=5.4\text{ Hz}$, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 13.93, 15.22, 19.74, 22.51,
27.32, 28.82, 29.43, 31.62,
60.24, 60.59, 98.85, 125.16,
125.49, 125.81, 132.49, 132.80,
133.10

IR: 2920, 2850, 2245, 1730, 1450, 1380,
1130, 1090, 1055, 930 (cm^{-1})

【0155】

実施例4-4: (Z)-1, 2-Dideuterio-1-phenyl-1-propene

$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.89 (s, 3H)

7.17-7.38 (m, 5H)

【0156】

実施例4-5: (Z)-1, 2-Dideuterio-1, 2-diphenylethylene

$^1\text{H-NMR}$, δ : 7.14-7.29 (m, 10H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 127.05, 128.16, 128.83,
129.40, 129.85, 137.13

IR: 3150, 1600, 1490, 1445, 750, 695 (cm^{-1})

【0157】

実施例4-6: (Z)-1, 2-Dideuterio-1-(trimethylsilyl)-1-octene

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.11 (s, 9H)

1.18-1.44 (m, 8H)

2.11 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H)

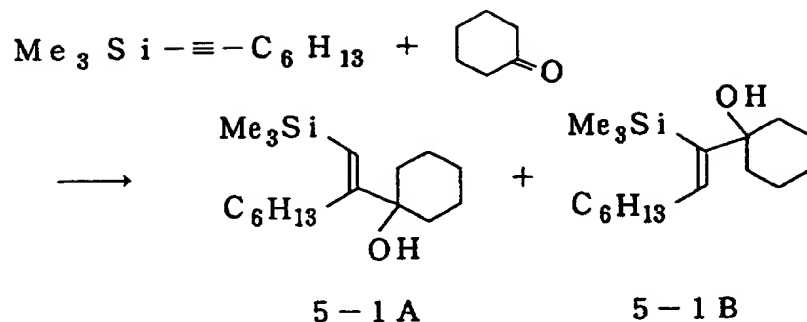
$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 0.23, 14.06, 22.64, 29.06,
29.76, 31.82, 33.42, 127.87,
128.14, 128.41, 148.56, 148.87,
149.17

IR: 2925, 2855, 1585, 1460, 1250, 840,
755 (cm^{-1})

実施例5-1

【0158】

【化51】



【0159】

テトライソプロポキシチタン0.22ml (0.75mmol) と1-トリメチルシリル-1-オクチン137mg (0.75mmol) のエチルエーテル (8ml) 溶液に、アルゴン雰囲気下、 -78°C でイソプロピルマグネシウムクロリドの1.25モルエチルエーテル溶液1.20ml (1.50mmol) を滴下した。反応液を -50°C まで30分で昇温したのち2時間攪拌した。 -78°C に再冷却したのち、シクロヘキサノン0.054ml (0.53mmol) を加え、 -75°C ~ -70°C でさらに1時間攪拌した。水0.8mlを加え、室温まで昇温し、反応液をセライト濾過して得た濾液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、5-1A及び5-1Bの混合物124mg (収率84%、A:B=96.4) が得られた。

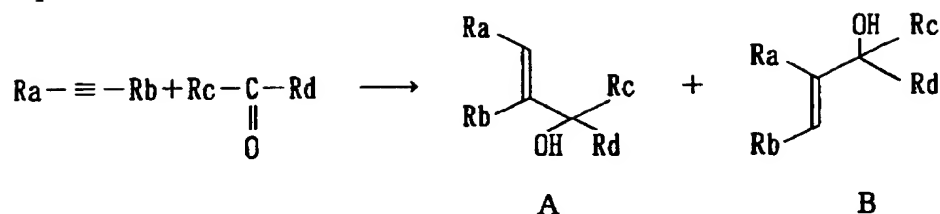
【0160】

実施例5-2~5-10

実施例5-1の1-トリメチルシリル-1-オクチン、シクロヘキサンを表7のように代えると、対応するアルコール体が表7のような収率で得られた。

【 0 1 6 1 】

【表 7】



実施例	Ra	Rb	RcCORd	収率(%)	A : B
5-1	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	シクロヘキサノン	84	96 : 4
5-2	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	シクロヘキサンカルバ アルデヒド	70	—
5-3	Ph	Me	シクロヘキサンカルバ アルデヒド	81	16 : 84
5-4	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	ヘキサナール	79	79 : 21
5-5	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	2-メチルブタナール	84	86 : 14
5-6	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	シクロヘキサンカルバ アルデヒド	86	85 : 15
5-7	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	クロトンアルデヒド	72	96 : 4
5-8	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	ベンズアルデヒド	47	93 : 7
5-9	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	メチルー4-オキシ ペンタノエート	83	96 : 4
5-10	Me ₃ Si	Me ₃ Si	シクロヘキサンカルバ アルデヒド	70	—

【 0 1 6 2 】

実施例 5-1 : 5-1 A+5-1 B (96:4) の生成物

$$^1\text{H-NMR}, \delta : 0.11 \text{ (s, 9H (A))}$$

0. 22 (s, 9H (B))

0. 89 (t, J = 6. 6 Hz, 3 H)

1. 12-1. 72 (m, 19 H)

2. 10 - 2. 19 (m, 2H)

5. 5 5 (s, 1 H (A))

6. 14 (t, J=7. 6 Hz, 1 H (B))

^{13}C -NMR, δ : A: 0. 94, 14. 65, 22. 70, 23. 26,
26. 12, 30. 81, 32. 36, 33. 25,
33. 38, 37. 46, 76. 15, 121. 56,
166. 48

IR: 3415, 2920, 2855, 1600, 1450, 1250,
840 (cm^{-1})

【0163】

実施例 5-2: 5-2A の生成物

^1H -NMR, δ : 0. 84-0. 95 (m, 6 H)
1. 08-1. 82 (m, 24 H)
1. 92-2. 08 (m, 4 H)
3. 67 (d, J=7. 7 Hz, 1 H)
5. 31 (t, J=7. 4 Hz, 1 H)

^{13}C -NMR, δ : 14. 04, 22. 49, 22. 54, 26. 06,
26. 19, 26. 51, 27. 48, 27. 78,
28. 77, 29. 50, 29. 79, 30. 03,
31. 61, 32. 48, 41. 37, 82. 09,
128. 05, 140. 82

IR: 3370, 2915, 2855, 1450, 995 (cm^{-1})

【0164】

実施例 5-3: 5-3A+5-3B (16:84) の生成物

^1H -NMR, δ : 0. 89-1. 93 (m, 12 H)
1. 55 (d, J=6. 0 Hz, 3 H (A))
1. 85 (s, 3 H (B))
3. 83 (d, J=7. 8 Hz, 1 H (B))
4. 00 (d, J=7. 1 Hz, 1 H (A))
5. 74 (q, J=6. 8 Hz, 1 H (A))
6. 42 (s, 1 H (B))

^{13}C -NMR, δ : A: 14.23, 25.91, 26.04, 26.46,
27.85, 30.12, 40.88, 81.65,
123.88, 126.73, 128.05, 129.27,
138.40, 143.00

B: 126.36, 127.01, 128.95

IR: 3355, 2915, 2850, 1600, 1445, 1075,
1000, 700 (cm^{-1})

【0165】

実施例5-4: 5-4A+5-4B (79:21) の生成物

^1H -NMR, δ : 0.11 (s, 9H (A))
0.17 (s, 9H (B))
0.82-0.97 (m, 6H)
1.17-1.69 (m, 13H)
1.96-2.08 (m, 1H (A))
2.08-2.26 (m, 1H (A) and 2H (B))
4.00-4.19 (m, 1H (A))
4.14 (dt, $J=1.0, 5.0\text{Hz}$, 1H (B))
5.48 (s, 1H (A))
6.19 (dt, $J=1.0, 5.0\text{Hz}$, 1H (B))

^{13}C -NMR, δ : A: 0.26, 14.01, 22.59, 25.44,
29.82, 29.87, 30.52, 31.72,
31.80, 33.54, 36.30, 37.83,
75.83, 121.79, 161.88

B: 0.77, 86.09, 142.07

IR: 3345, 2920, 2855, 1610, 1460, 1250,
835 (cm^{-1})

【0166】

実施例5-10: 5-10Aの生成物

^1H -NMR, δ : 0.16 and 0.18 (s, 18H)

0.82-1.80 (m, 11H)

4.03 (d, J=4.9 Hz, 1H)

6.46 (s, 1H)

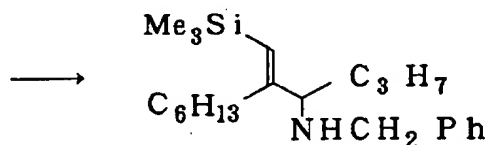
^{13}C -NMR, δ : 1.11, 26.16, 26.30, 26.54,
26.65, 30.94, 42.05, 82.93,
141.51, 162.53

IR: 3425, 2920, 2860, 1455, 1250, 1090,
1010, 835, 750 (cm^{-1})

実施例 6-1

【0167】

【化52】



【0168】

テトライソプロポキシチタン0.33g (1.16mmol)と1-トリメチルシリル-1-オクチン212mg (1.16mmol)のエチルエーテル(9ml)溶液に、-78℃でイソプロピルマグネシウムクロリドの2モルエチルエーテル溶液1.16ml (2.32mmol)を滴下した。反応液を-50℃まで30分で昇温したのち2時間攪拌した。N-ブチリデンベンジルアミン149mg (0.93mmol)を加え、-50℃で1時間攪拌後、-10℃まで2時間で昇温した。水2mlを加え室温まで昇温し、3N塩酸3mlを加え、沈殿が溶けるまで攪拌後、飽和炭酸水素ナトリウム水でアルカリ性とした。ヘキサン-エーテル(1:1、60ml)で抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、1-トリメチルシリル-2-ヘキシル-3-(N-ベンジル)アミノ-(E)-1-ヘキセン267mg (収率83%)が得られた。

【0169】

実施例 6-2

実施例 6-1 で水の代わりに重水 D_2O を加えると重水素化体が収率 83%、重水素化率 94% で得られた。

【0170】

実施例 6-3

実施例 6-1 で水の代わりにヨウ素を加えるとヨウ素化体が収率 76% で得られた。

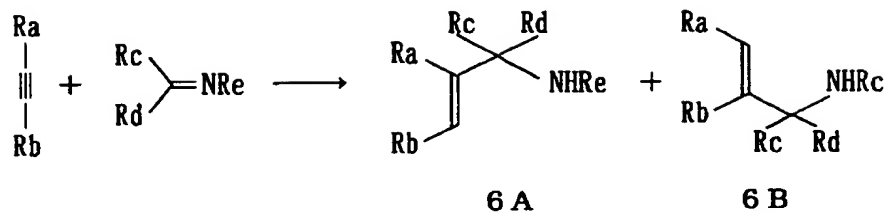
【0171】

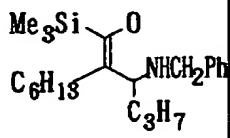
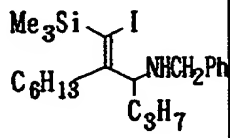
実施例 6-4 ~ 6-16

実施例 6-1 で 1-トリメチルシリル-1-オクチン、N-ブチリデンベンジルアミンを表 8 のように代えると、対応するアミン体が表 8 のような収率で得られた。ただし、実施例 6-14 ~ 6-16 のイミンのリチオ塩は、0℃ でメチルリチウムのヘキサン-エーテル溶液にニトリル化合物を滴下することで調製した。

【0172】

【表8】



実施例	Ra	Rb	Rc	Rd	Re	後処理	生成物	収率(%)
6-1	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	CH ₂ Ph	H ₂ O	6 B	83
6-2	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	CH ₂ Ph	D ₂ O		83
6-3	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	CH ₂ Ph	I ₂		76
6-4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	CH ₂ Ph	H ₂ O	6 B	75
6-5	Ph	CH ₃	C ₃ H ₇	H	CH ₂ Ph	H ₂ O	6A+6B(40:60)	71
6-6	Me ₃ Si	Ph	C ₃ H ₇	H	CH ₂ Ph	H ₂ O	6 B	72
6-7	Ph	Ph	C ₃ H ₇	H	CH ₂ Ph	H ₂ O	6 B	82
6-8	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	H ₂ O	6 B	90
6-9	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	Ph	H	Ph	H ₂ O	6 B	89
6-10	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	2-フリル	H	CH ₂ Ph	H ₂ O	6 B	82
6-11	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	シクロヘキシル	H	CH ₂ Ph	H ₂ O	6 B	94
6-12	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	Ph	H	NMe ₂	H ₂ O	6 B	92
6-13	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₃ H ₇	H ₂ O	6 B	54
6-14	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Li	H ₂ O	6 B	75
6-15	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	Ph	CH ₃	Li	H ₂ O	6 B	68
6-16	Me ₃ Si	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	CH ₃	Li	H ₂ O	6 B	60

【0173】

実施例6-1の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 7.18-7.40 (m, 5H)
 5.43 (s, 1H)
 3.72 (d, $J=13.0\text{ Hz}$, 1H)
 3.47 (d, $J=13.0\text{ Hz}$, 1H)
 3.01 (t, $J=5.9\text{ Hz}$, 1H)
 2.08-2.21 (m, 1H)
 1.93-2.08 (m, 1H)
 1.20-1.50 (br m, 13H)
 0.89 (t, $J=6.6\text{ Hz}$, 3H)
 0.88 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 3H)
 0.13 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 160.62, 141.18, 128.24,
 128.14, 126.66, 122.93, 64.84,
 51.42, 38.10, 34.10, 31.78,
 30.64, 30.03, 22.63, 19.65,
 14.19, 14.05, 0.44

IR: 2880, 1590, 1440, 1230, 1100, 920,
 680 (cm^{-1})

【0174】

実施例6-4の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 7.18-7.37 (m, 5H)
 5.28 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 1H)
 3.72 (d, $J=13.1\text{ Hz}$, 1H)
 3.52 (d, $J=13.1\text{ Hz}$, 1H)
 2.97 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 1H)
 1.86-2.12 (m, 4H)
 1.20-1.52 (m, 9H)

0.94 (t, J=7.3 Hz, 3H)

0.93 (t, J=7.3 Hz, 3H)

0.87 (t, J=7.2 Hz, 3H)

^{13}C -NMR, δ : 141.30, 139.95, 128.23, 128.10,
127.96, 126.59, 65.04, 51.38,
37.35, 29.85, 29.74, 23.23,
23.16, 19.73, 14.85, 14.11,
13.90

IR: 3300 (br), 2920, 2860, 1600, 1455,
1120, 895, 730, 695 (cm^{-1})
【0175】

実施例6-5の生成物

^1H -NMR, δ : major isomer (A): 7.13-7.38 (m, 10H)

6.38 (s, 1H)

3.76 (d, J=13.2 Hz, 1H)

3.61 (d, J=13.2 Hz, 1H)

3.18 (t, J=7.0 Hz, 1H)

1.83 (s, 3H), 1.39-1.65 (m, 3H)

1.21-1.39 (m, 2H)

0.90 (t, J=7.3 Hz, 3H)

minor isomer (B): 7.10-7.41 (m, 10H)

5.65 (q, J=5.7 Hz, 1H)

3.95 (d, J=13.4 Hz, 1H)

3.72 (d, J=13.4 Hz, 1H)

3.24 (t, J=5.9 Hz, 1H)

1.55 (d, J=6.8 Hz, 3H)

1.20-1.45 (m, 5H)

0.84 (t, J=6.8 Hz, 3H)

^{13}C -NMR, δ : major isomer (A): 140.91, 139.35,

138.05, 128.93, 128.28,
128.17, 128.04, 127.54,
126.73, 126.12, 66.27,
51.35, 36.48, 19.67, 14.13,
12.44

minor isomer (B) : 142.31, 141.01,
138.96, 129.20, 128.28,
128.11, 127.93, 126.69,
126.51, 124.07, 64.90,
51.23, 36.90, 19.59, 14.34,
14.04

IR : major isomer (A) : 3300 (br), 2900, 1590, 1440,
1105, 830, 715, 685

minor isomer (B) : 3300 (br), 3010, 2920, 2850,
1590, 1490, 1450, 1360, 1110,
1070, 900, 830, 730, 690 (cm^{-1})

【0176】

実施例6-6の生成物

^1H -NMR, δ : 7.47-7.68 (m, 8H)
7.33-7.42 (m, 2H)
5.99 (s, 1H)
4.22 (d, $J=13.2\text{ Hz}$, 1H)
3.98 (d, $J=13.2\text{ Hz}$, 1H)
3.54 (t, $J=5.3\text{ Hz}$, 1H)
1.48-1.77 (m, 5H)
1.12 (t, $J=6.2\text{ Hz}$, 3H)
0.10 (s, 9H)

^{13}C -NMR, δ : 159.01, 141.86, 140.94,
128.84, 128.75, 128.30,

128.17, 127.58, 126.91,
126.75, 67.11, 51.37, 36.78,
19.45, 14.06, 0.03

IR: 3350 (br), 3025, 2920, 1590, 1450,
1245, 1120, 850, 830, 740, 690 (cm^{-1})
[0177]

実施例6-7の生成物

^1H -NMR, δ : 6.87-7.41 (m, 15H)
6.54 (s, 1H)
4.03 (d, $J=13.4\text{ Hz}$, 1H)
3.80 (d, $J=13.4\text{ Hz}$, 1H)
3.40 (t, $J=5.2\text{ Hz}$, 1H)
1.22-1.58 (m, 5H)
0.87 (t, $J=5.5\text{ Hz}$, 3H)

^{13}C -NMR, δ : 143.36, 140.89, 139.20,
136.92, 129.14 (2 peaks), 128.56,
128.50, 128.33, 128.13,
127.85, 127.04, 126.78,
126.42, 65.85, 51.35, 36.84,
19.60, 14.06

IR: 3400 (br), 3020, 2925, 1595, 1490,
1445, 1120, 1070, 1020, 905, 730,
690 (cm^{-1})
[0178]

実施例6-8の生成物

^1H -NMR, δ : 5.32 (s, 1H)
2.94 (t, $J=6.2\text{ Hz}$, 1H)
2.38-2.50 (m, 1H)
2.26-2.38 (m, 1H)

2.03-2.16 (m, 1H)
1.88-2.01 (m, 1H)
1.11-1.52 (m, 15H)
0.88 (t, J=7.3 Hz, 6H)
0.87 (t, J=7.0 Hz, 3H)
0.09 (s, 9H)

^{13}C -NMR, δ : 160.92, 122.59, 65.39, 49.40,
38.07, 34.19, 31.80, 30.58,
30.03, 23.38, 22.64, 19.62,
14.22, 14.04, 11.86, 0.39

IR: 3350 (br), 2925, 2850, 1610, 1460,
1245, 1140, 840, 680

【0179】

実施例6-9の生成物

^1H -NMR, δ : 7.21-7.37 (m, 5H)
7.13 (dd, like t, J = J = 7.9 Hz, 2H)
6.68 (dd, like t, J = J = 7.3 Hz, 1H)
6.54 (d, J=8.4 Hz, 2H)
5.68 (s, 1H)
4.81 (s, 1H)
3.95 (brs, 1H)
2.18-2.32 (m, 1H)
1.90-2.03 (m, 1H)
1.37-1.61 (m, 2H)
1.20-1.37 (brs, 6H)
0.88 (t, J=6.6 Hz, 3H)
0.10 (s, 9H)

^{13}C -NMR, δ : 157.43, 147.63, 142.01,
128.95, 128.58, 127.71,

127.36, 124.30, 117.25,
113.33, 64.49, 34.74, 34.68,
31.67, 29.96, 22.60, 14.02,
0.29

IR: 3380, 2900, 2840, 1595, 1500, 1305,
1240, 830, 740, 680 (cm^{-1})

【0180】

実施例6-10の生成物

^1H -NMR, δ : 7.37 (m, 1H)
7.18-7.35 (m, 5H)
6.30 (dd, $J = 3.1$, $J = 1.8\text{ Hz}$, 1H)
6.12 (d, $J = 3.1\text{ Hz}$, 1H)
5.81 (s, 1H)
4.13 (s, 1H)
2.65 (s, 2H)
2.00-2.14 (m, 1H)
1.69-1.87 (m, 1H)
1.75 (brs, 1H)
1.12-1.38 (brs, 8H)
0.86 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H)
0.13 (s, 9H)

^{13}C -NMR, δ : 158.95, 154.17, 142.39,
141.64, 128.27, 127.99,
127.15, 122.34, 110.02,
106.90, 67.06, 44.01, 34.42,
31.66, 29.99, 29.65, 22.55,
14.02, 0.39

IR: 2925, 1600, 1455, 1250, 1150, 1010,
840, 735, 700 (cm^{-1})

【0181】

実施例6-11の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 7.17-7.39 (m, 5H)
 5.33 (s, 1H)
 3.73 (d, $J=13.2\text{ Hz}$, 1H)
 3.45 (d, $J=13.2\text{ Hz}$, 1H)
 2.75 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 1H)
 2.07-2.21 (m, 1H)
 1.80-2.01 (m, 2H)
 0.97-1.80 (m, 19H)
 0.89 (t, $J=6.3\text{ Hz}$, 3H)
 0.12 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 159.07, 141.39, 128.18,
 128.14, 126.60, 124.04,
 70.59, 51.61, 41.69, 34.63,
 31.81, 31.07, 30.69, 30.11,
 29.25, 26.71, 26.63, 26.57,
 22.65, 14.06, 0.49

IR: 3350 (br), 2910, 2850, 1605, 1450,
 1250, 1010, 840, 730, 690 (cm^{-1})

【0182】

実施例6-12の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 7.18-7.36 (m, 5H)
 5.76 (s, 1H)
 4.38 (s, 1H)
 2.97 (s, 1H)
 2.44 (s, 6H)
 1.97-2.17 (m, 1H)
 1.82-1.97 (m, 1H)

1. 21 (b r s, 8H)

0. 86 (t, J=6. 7Hz, 3H)

0. 11 (s, 9H)

^{13}C -NMR, δ : 158. 96, 141. 25, 128. 17,
127. 86, 126. 99, 125. 57,
123. 39, 67. 86, 48. 05, 34. 73,
31. 65, 30. 09, 29. 13, 22. 56,
14. 01, 0. 38

IR: 3350 (b r), 2925, 2850, 1600, 1460,
1250, 1020, 840, 745, 695 (cm^{-1})
[0183]

実施例6-13の生成物

^1H -NMR, δ : 5. 32 (s, 1H)
2. 27-2. 39 (m, 1H)
2. 16-2. 27 (m, 1H)
1. 99-2. 09 (m, 2H)
1. 35-1. 52 (m, 7H)
0. 99-1. 35 (m, 10H)
1. 15 (s, 3H)
0. 89 (t, J=7. 4Hz, 6H)
0. 87 (t, J=7. 3Hz, 3H)
0. 10 (s, 9H)

^{13}C -NMR, δ : 162. 11, 123. 97, 61. 38, 44. 42,
40. 23, 32. 58, 32. 27, 31. 79,
30. 30, 26. 26, 23. 93, 23. 73,
23. 20, 22. 64, 14. 06, 14. 02,
11. 99, 0. 45

IR: 3350 (b r), 2920, 1595, 1460, 1370,
1245, 840, 680 (cm^{-1})

【0184】

実施例6-14の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 5.42 (s, 1H)

1.98-2.17 (m, 2H)

1.19-1.62 (m, 12H)

1.18 (s, 3H)

0.87 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)

0.73 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 3H)

0.09 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 164.84, 121.74, 58.15, 34.63,

33.01, 32.67, 31.75, 30.26,

28.82, 22.65, 14.02, 8.54,

0.39

IR: 3300 (br), 2920, 1595, 1455, 1370,

1240, 835, 680 (cm^{-1})

【0185】

実施例6-15の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 7.16-7.42 (m, 5H)

5.76 (s, 1H)

1.86-1.97 (m, 2H)

1.77 (br s, 2H)

1.58 (s, 3H)

1.06-1.25 (m, 8H)

0.82 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H)

0.17 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 164.48, 147.99, 128.01,

126.23, 125.73, 121.50, 61.41,

33.57, 32.53, 31.54, 30.05,

29.75, 2.50, 13.97, 0.32

IR: 3300 (br), 2920, 1600, 1440, 1245, 840, 760, 695 (cm⁻¹)

【0 1 8 6】

実施例 6-16 の生成物

$$^1\text{H-NMR, } \delta : 5.43 \text{ (s, 1H)}$$
$$2.00 - 2.19 \text{ (m, 2H)}$$
$$1.35 - 1.62 \text{ (m, 6H)}$$
$$1.02 - 1.35 \text{ (m, 18H)}$$
$$1.19 \text{ (s, 3H)}$$
$$0.89 \text{ (t, } J = 6.5 \text{ Hz, 3H)}$$
$$0.87 \text{ (t, } J = 6.9 \text{ Hz, 3H)}$$
$$0.11 \text{ (s, 9H)}$$

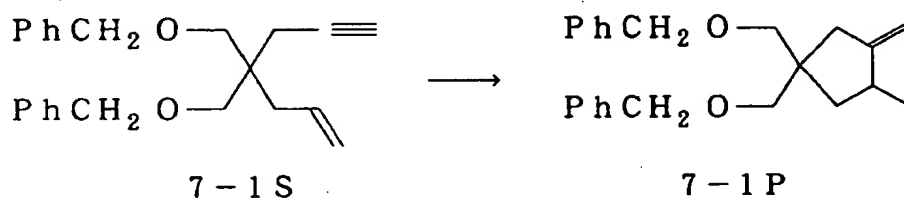
^{13}C -NMR, δ : 165.36, 121.39, 58.02, 42.35,
33.07, 32.69, 31.86, 31.77,
30.27, 30.06, 29.54, 29.32,
29.25, 24.23, 22.66 (2 peaks) ,
14.07, 14.04, 0.41

IR: 2910, 2850, 1590, 1455, 1370, 1245,
830 (cm⁻¹)

实施例 7-1

【0 1 8 7】

【化 5 3】



【0 1 8 8】

アルゴン雰囲気下、エチルエーテル 9.5 ml にテトライソプロポキシチタン 0.37 ml (1.26 mmol) と不飽和化合物 7-1 S 330 mg (1.0

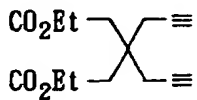
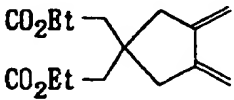
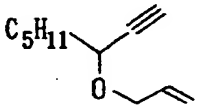
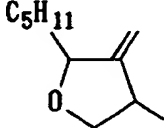
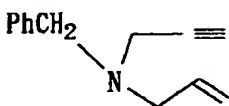
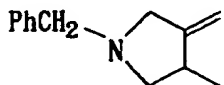
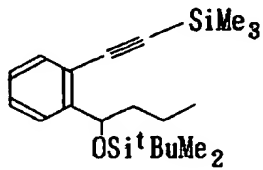
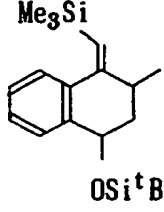
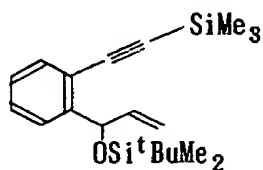
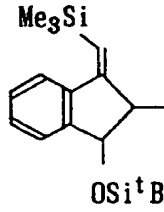
mmol) を加え、 -78°C に冷却後、イソプロピルマグネシウムクロリド 2.55 ml (2.77 mmol) を滴下した。 -78°C で 30 分攪拌後、30 分で -50°C に昇温し、2 時間攪拌した。 -78°C に再冷却後、3 N 塩酸水 2 ml を加え、室温に昇温後、ヘキサン-エーテルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、環化体 7-1P263 mg (収率 79%) が得られた。

【0189】

実施例 7-2 ~ 7-13

実施例 7-1 の不飽和化合物、反応停止試剤を表 9, 10 のように代えると、対応する環化体が表 9, 10 のような収率で得られた。

【表10】

実施例	出発物質	反応停止剤	生成物	収率(%)
7-9		H ₂ O		22
7-10		H ₂ O		65
7-11		H ₂ O		53
7-12		H ₂ O		47
7-13		H ₂ O		46

【0192】

実施例7-2の生成物

¹H-NMR, δ : 1.11 (t, J = 12.3 Hz, 1H)
 2.03 (dd, J = 2.9, 14.9 Hz, 1H)
 2.17 (dd, J = 8.5, 4.1 Hz, 1H)
 2.54 - 2.64 (m, 1H)
 3.05 - 3.20 (m, 1H)
 3.22 - 3.63 (m, 4H)
 4.35 - 4.60 (m, 4H)
 5.82 - 5.86 (m, 1H)

7. 17-7. 49 (m, 10H)

IR: 3030, 2850, 1700 (C=O), 1630, 1455,
1410, 1360, 1260, 1205, 1090, 905, 830,
740, 700 (cm⁻¹)

【0193】

実施例7-3の生成物

¹H-NMR, δ: 0. 83 and 0. 90 (2 d, J=6. 8 Hz and
6. 0 Hz, 6H)
1. 03 and 1. 24 (2 d d, J=13. 1 Hz and
13. 6 Hz, 2H)
1. 67 and 1. 79 (2 d d, J=6. 6, 5. 3,
6. 6 Hz and 7. 4, 6. 1, 7. 5 Hz, 2H)
1. 18-1. 43 and 1. 96-2. 08 (m, 2H)
3. 34 and 3. 40 (s, 4H)
4. 51 (s, 4H)
7. 22-7. 40 (m, 10H)

IR: 3025, 2850, 1600, 1450, 1355, 1245,
1200, 1090, 900, 835, 730, 690 (cm⁻¹)

【0194】

実施例7-4の生成物

¹H-NMR, δ: 1. 45 (d d, J=6. 8, 7. 2 Hz, 2H)
1. 94 (d d, J=8. 2, 5. 6 Hz, 2H)
2. 11 (d d, J=4. 8, 14. 7 Hz, 2H)
2. 41 (d d, J=9. 1, 8. 4 Hz, 2H)
2. 57-2. 81 (m, 2H)
3. 34 (s, 2H)
3. 40 (s, 2H)
4. 35-4. 55 (m, 4H)
7. 15-7. 38 (m, 10H)

IR: 2850, 1735, 1455, 1410, 1360, 1200,
1100, 1030, 910, 740, 695 (cm^{-1})

【0195】

実施例7-5の生成物

^1H -NMR, δ : 0.17 (s, 18H)
2.47 (d, $J=2.1\text{Hz}$)
3.42 (s, 4H)
4.55 (s, 4H)
6.00-6.09 (m, 2H)
7.25-7.45 (m, 10H)

^{13}C -NMR, δ : -0.46, 38.60, 45.15, 72.95,
73.27, 118.29, 127.34, 127.40,
128.25, 138.81, 156.30

IR: 3030, 2950, 2850, 1600, 1450, 1360,
1245, 1100, 840, 730, 690 (cm^{-1})

【0196】

実施例7-6の生成物

^1H -NMR, δ : 0.09 (s, 9H)
1.03 (d, $J=6.7\text{Hz}$, 3H)
1.07 (dd, $J=12.8\text{Hz}$, 2.0Hz, 1H)
1.94 (dd, $J=12.9\text{Hz}$, 4.7Hz, 1H)
2.30-2.36 (m, 2H)
2.40-2.57 (m, 2H)
3.30-3.42 (m, 4H)
4.45-4.53 (m, 4H)
5.18-5.28 (m, 1H)
7.20-7.37 (m, 10H)

^{13}C -NMR, δ : -0.19, 18.74, 39.24, 39.88,
45.80, 73.07, 73.78, 74.88,

117.19, 127.29, 127.32,
127.39, 128.23, 138.91,
165.85

IR: 3025, 2850, 1620, 1450, 1355, 1240,
1200, 1090, 835, 730, 690 (cm^{-1})

【0197】

実施例7-7の生成物

^1H -NMR, δ : 0.08 (s, 9H)

1.07 (dd, $J=10.9, 2.0\text{Hz}$, 1H)

1.94 (dd, $J=8.3, 4.6\text{Hz}$, 1H)

2.40-2.55 (m, 1H)

3.27-3.43 (m, 4H)

4.51 (s, 4H)

7.22-7.42 (m, 10H)

【0198】

実施例7-10の生成物

^1H -NMR, δ : 0.82-0.96 (m, 3H)

1.06-1.14 (m, 3H)

1.20-1.70 (m, 8H)

2.60-2.82 (m, 1H)

3.24 and 3.44 and 3.93 and 4.11

(4dd, $J=8.3, 6.5, 7.4, 7.7\text{Hz}$, 2H)

4.24-4.37 (m, 1H)

4.80-4.92 (m, 2H)

^{13}C -NMR, δ : 14.01, 15.05, 17.38, 22.61,

25.04, 25.57, 31.90, 35.13,

35.76, 38.47, 38.75, 73.15,

74.12, 81.14, 81.45, 102.75,

103.07, 157.13, 157.23

IR: 2920, 2850, 1660, 1450, 1375, 1260,
1080, 1030, 880, 800 (cm^{-1})

【0199】

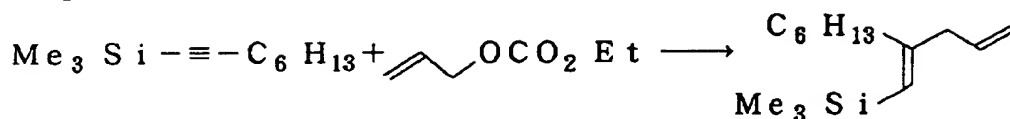
実施例7-12の生成物

^1H -NMR, δ : 0.00 and 0.03 (2s, 9H)
0.08 and 0.12 (2s, 6H)
0.80-1.00 (m, 9H)
1.08 and 1.14 (2d, $J=6.9$, 6.9 Hz, 3H)
1.62-1.73 and 1.97-2.09 and 2.18-2.40 and 2.65-2.85 (4m, 3H)
4.60 and 4.76 (q and t, $J=5.2$, 5.6, 5.2 Hz and $J=5.8$ Hz, 1H)
5.43-5.47 (m, 1H)
7.15-7.52 (m, 6H)

実施例8-1

【0200】

【化54】



【0201】

1-トリメチルシリル-1-オクチン170mg (0.934mmol)、アリルカーボナート121mg (0.934mmol)、テトライソプロポキシシタン0.342ml (1.17mmol)のエチルエーテル9mlの溶液に、-78℃でイソプロピルマグネシウムブロミドの1.49モルエーテル溶液1.72ml (2.57mmol)を滴下し、30分で-50℃に昇温し2時間攪拌した。-78℃に再冷却し、水2mlを加え、室温に昇温後、1N塩酸水10mlを加え30分攪拌した。ヘキサンで抽出後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾

燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、1-トリメチルシリル-2-ヘキシル-1, 4-ペンタジエン（収率83%）が得られた。

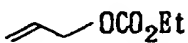
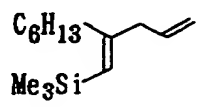

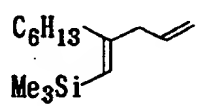
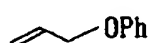
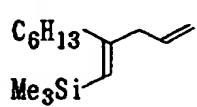
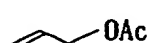
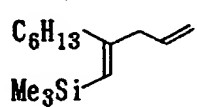
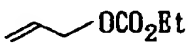
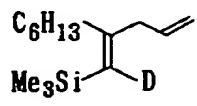
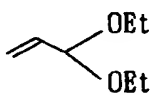
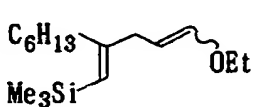
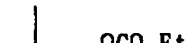
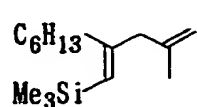
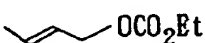
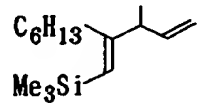
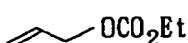
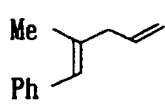
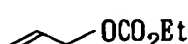
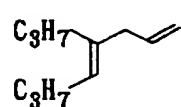
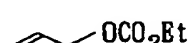
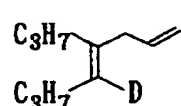
【0202】

実施例 8-2~8-11

実施例 8-1 の1-トリメチルシリル-1-オクチン、アリルカーボナートを表11, 12のように代えると、対応するジエン体が表11, 12のような収率で得られた。

【0203】

【表11】

実施例	アセチレン化合物	アリル化合物	生成物	収率(%)
8-1	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$			83
8-2	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$			72
8-3	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$			80
8-4	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$			55
8-5	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$	 (D_2O 停止)		77
8-6	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$			64 (E:Z=95:5)
8-7	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$			20
8-8	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$			16
8-9	$\text{Ph}-\equiv-\text{Me}$			65
8-10	$\text{C}_3\text{H}_7-\equiv-\text{C}_3\text{H}_7$			66
8-11	$\text{C}_3\text{H}_7-\equiv-\text{C}_3\text{H}_7$	 (D_2O 停止)		70

【0204】

【表12】

実施例	アセチレン化合物	反応 停止剤	生 成 物	収率(%)
9-1	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Et}$	H_2O		81
9-2	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Et}$	H_2O		84
9-3	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Et}$	D_2O		88
9-4	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\equiv\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Et}$	H_2O		62
				20
9-5	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Et}$	H_2O		76
9-6	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Et}$	I_2		74
9-7	$\text{Et}-\equiv\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Et}$	H_2O		65

【0205】

実施例 8-1 の生成物

^1H -NMR, δ : 0.097 (s, 9H)

0.89 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)

1.23-1.47 (m, 8H)

2.12 (t, $J=7.9\text{ Hz}$, 2H)

2.82 (d, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H)

4.99-5.03 (m, 1H)

5.06 (s, 1H)

5.20 (s, 1H)

5.73-5.88 (m, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 0.37, 14.05, 22.62, 29.03,

29.59, 31.82, 36.24, 115.90,

124.30, 136.88, 157.96

IR : 2930, 1610, 1250, 840 (cm^{-1})

元素分析値 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Si}$:

計算値 C 74.92 ; H 12.57

実測値 C 74.90 ; H 12.49

【0206】

実施例 8-6 の生成物

(E isomer)

^1H -NMR, δ : 0.085 (s, 9H)

0.89 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H)

1.18-1.44 (m, 11H)

2.11 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H)

2.66 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H)

3.74 (q, $J=14.0\text{ Hz}$, 2H)

4.70-4.80 (m, 1H)

5. 22 (s, 1H)

6. 20 (d, J=12. 5Hz, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 0. 396, 14. 03, 14. 77, 22. 61,
29. 10, 29. 61, 31. 82, 36. 04,
37. 20, 64. 69, 102. 14, 123. 20,
147. 08, 159. 41

IR: 2918, 1645, 1607, 1245, 1200, 1153,
832 (cm^{-1})

(Z isomer)

^1H -NMR, δ : 0. 085 (s, 9H)

0. 89 (t, J=6. 7Hz, 3H)

1. 18-1. 44 (m, 11H)

2. 11 (t, J=7. 8Hz, 2H)

2. 86 (d, J=7. 4Hz, 2H)

3. 78 (q, J=12. 8Hz, 2H)

4. 37 (q, J=13. 8Hz, 1H)

5. 21 (s, 1H)

6. 01 (d, J=6. 2Hz, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 0. 396, 14. 03, 15. 26, 22. 61,
29. 10, 29. 61, 33. 57, 36. 32,
37. 20, 67. 49, 104. 88, 122. 62,
145. 23, 159. 08

【0207】

実施例8-7の生成物

^1H -NMR, δ : 0. 097 (s, 9H)

0. 89 (t, J=6. 6Hz, 3H)

1. 23-1. 42 (m, 8H)

1. 65 (s, 3H)

2. 07 (t, J=7. 9Hz, 2H)

2. 78 (s, 2H)
4. 7130 (s, 1H)
4. 7963 (s, 1H)
5. 22 (s, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 0. 34, 14. 05, 21. 84, 22. 63,
29. 12, 29. 71, 31. 82, 35. 45,
48. 43, 112. 16, 125. 57, 144. 06,
157. 16

【0208】

実施例 8-8 の生成物

^1H -NMR, δ : 0. 11 (s, 9H)
0. 88 (t, $J=6. 2\text{ Hz}$, 3H)
1. 10 (d, $J=6. 9\text{ Hz}$, 3H)
1. 22-1. 45 (m, 8H)
2. 07-2. 14 (m, 2H)
2. 78-2. 88 (m, 1H)
4. 91-5. 01 (m, 2H)
5. 20 (s, 1H)
5. 68-5. 80 (m, 1H)

【0209】

実施例 8-9 の生成物

^1H -NMR, δ : 1. 86 (s, 3H)
2. 91 (d, $J=6. 8\text{ Hz}$, 2H)
5. 07-5. 16 (m, 2H)
5. 82-5. 96 (m, 1H)
6. 30 (s, 1H)
7. 16-7. 34 (m, 5H)

^{13}C -NMR, δ : 17. 80, 44. 95, 116. 28, 125. 75,
125. 94, 127. 99, 128. 78,

136.38, 137.28, 138.43

IR: 2907, 1639, 1602, 997, 918, 740,

700 (cm⁻¹)

【0210】

実施例 8-10 の生成物

¹H-NMR, δ: 0.87-0.93 (m, 6H)

1.30-1.42 (m, 4H)

1.95-2.02 (m, 4H)

2.72 (d, J=6.7 Hz, 2H)

4.98-5.05 (m, 2H)

5.17 (t, J=7.3 Hz, 1H)

5.72-5.86 (m, 1H)

¹³C-NMR, δ: 13.87, 14.10, 21.43, 23.17,

29.94, 32.18, 41.53, 115.29,

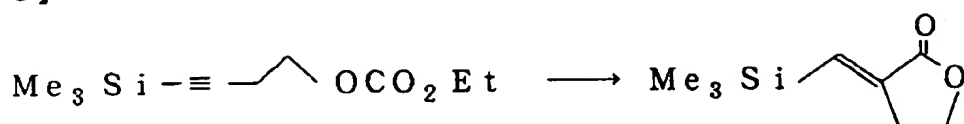
126.19, 137.58, 137.64

IR: 2922, 2870, 1636, 1458, 995, 910 (cm⁻¹)

実施例 9-1

【0211】

【化55】



【0212】

テトライソプロポキシチタン 284 ml (1.0 mmol) と 1-トリメチルシリル-1-ブチン-4-カーボナート (0.5 mmol) のエチルエーテル (7.5 ml) 溶液に、-50℃でイソプロピルマグネシウムブロミドの 1.3 モルエチルエーテル溶液 1.54 ml (2 mmol) を滴下した。反応液を -45 ~ -40℃で 1 時間攪拌した。-40℃で 1 N 塩酸水 5 ml を加え、室温まで昇温し 30 分攪拌した。分液後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水で洗浄し、無

水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、ラクトン体が収率81%で得られた。

【0213】

実施例9-2～9-10

実施例9-1の1-トリメチルシリル-1-ブチン-4-カーボナート、反応停止剤の1N塩酸水を表13, 14のように代えると、対応するラクトン体又は α , β 不飽和エステル体が表13, 14のような収率で得られた。

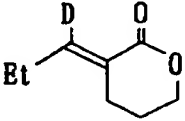
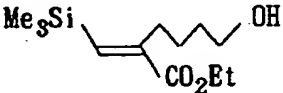
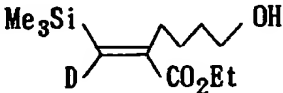
【0214】

【表13】

実施例	出発物質	反応停止剤	生成物	収率(%)
9-1		H ₂ O		81
9-2		H ₂ O		84
9-3		D ₂ O		88
9-4		H ₂ O		62
				20
9-5		H ₂ O		76
9-6		I ₂		74
9-7		H ₂ O		65

【0215】

【表14】

実施例	アセチレン化合物	反応 停止剤	生 成 物	収率(%)
9-8	Et-≡—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	D ₂ O		63
9-9	Me ₃ Si-≡—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	H ₂ O		66
9-10	Me ₃ Si-≡—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	D ₂ O		64

【0216】

実施例9-1の生成物

¹H-NMR, δ: 0.22 (s, 9H)

2.98 (d/t, J=2.1, 6.6 Hz, 2H)

4.40 (t, J=6.6 Hz, 2H)

6.97 (t, J=2.1 Hz, 1H)

¹³C-NMR, δ: -1.49, 27.23, 64.92, 138.79,

139.46, 170.39

【0217】

実施例9-2の生成物

¹H-NMR, δ: 0.17 (s, 9H)

0.98 (t, J=6.9 Hz, 3H)

1.67 (m, 2H)

2.50 (d/d/d, J=17.4, 6.0,

2.4 Hz, 1H)

3.01 (d/d/d, J=17.4, 6.6,

2.4 Hz, 1H)

4.43 (t/t, $J=6.3, 6.3$ Hz, 1H)

6.88 (t, $J=2.4$ Hz, 1H)

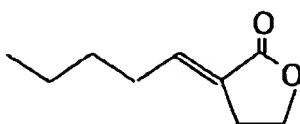
^{13}C -NMR, δ : -1.49, 8.89, 29.18, 33.02,

78.18, 138.94, 140.16, 170.00

実施例9-4の生成物

【0218】

【化56】



【0219】

^1H -NMR, δ : 0.89 (t, $J=6.8$ Hz, 3H)

1.30 (m, 6H)

1.49 (m, 2H)

2.20 (d/t, $J=7.2, 7.2$ Hz, 2H)

2.87 (m, 2H)

4.37 (t, $J=7.8$ Hz, 2H)

6.74 (m, 1H)

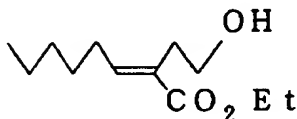
^{13}C -NMR, δ : 13.93, 22.44, 25.02, 28.03,

28.89, 30.16, 31.51, 65.27,

125.08, 140.93, 171.10

【0220】

【化57】



【0221】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.89 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H)
 1.31 (m, 9H)
 1.45 (m, 2H)
 1.90 (brs, OH)
 2.22 (d/t, $J=7.5$, 7.2 Hz , 2H)
 2.60 (t, $J=6.6\text{ Hz}$, 2H)
 3.69 (t, $J=6.6\text{ Hz}$, 2H)
 4.20 (q, $J=6.9\text{ Hz}$, 2H)
 6.89 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 1H)

【0222】

実施例9-5の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.14 (s, 9H)
 1.92 (t/t, $J=6.6$, 5.4 Hz , 2H)
 2.65 (t, $J=6.6\text{ Hz}$, 2H)
 4.30 (t/d, $J=5.4$, 2.1 Hz , 2H)
 7.18 (t, $J=2.1\text{ Hz}$, 1H)
 $^{13}\text{C-NMR}$, δ : -1.49, 23.21, 27.78, 69.00,
 139.86, 145.62, 165.60

【0223】

実施例9-6の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.37 (s, 9H)
 2.04 (m, 2H)
 2.74 (m, 2H)
 4.2 (m, 2H)
 $^{13}\text{C-NMR}$, δ : 1.50, 23.07, 28.77, 66.49,
 113.87, 144.69, 167.30

【0224】

実施例9-7の生成物

^1H -NMR, δ : 1.02 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H)

1.91 (t/t, $J=6.3, 5.7\text{ Hz}$, 2H)

2.13 (d/q, $J=7.5, 7.5\text{ Hz}$, 2H)

2.50 (m, 2H)

4.28 (t, $J=5.7\text{ Hz}$, 2H)

7.00 (m, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 12.39, 21.43, 22.48, 23.28,

68.36, 124.79, 147.59, 166.50

【0225】

実施例9-9の生成物

^1H -NMR, δ : 0.19 (s, 9H)

1.30 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H)

1.45-1.70 (m, 4H)

2.09 (brs, OH)

2.41 (m, 2H)

3.66 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 2H)

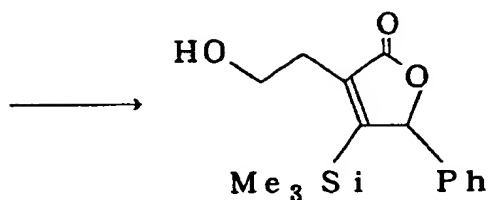
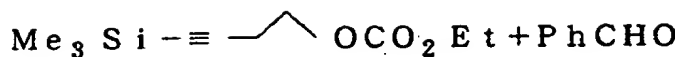
4.19 (q, $J=6.9\text{ Hz}$, 2H)

6.81 (s, 1H)

実施例9-11

【0226】

【化58】



【0227】

テトライソプロポキシチタン369mg (1.3mmol)と1-トリメチルシリル-1-ブチン-4-カーボナート (1.0mmol) のエチルエーテル (7.5ml) 溶液に、-50℃でイソプロピルマグネシウムブロミドの1.3モルエチルエーテル溶液2ml (2.6mmol) を滴下した。反応液を-45~-40℃で1時間攪拌した。-40℃でベンズアルデヒド212mg (2mmol) を加え、1時間で0℃まで昇温後、1N塩酸水5mlを加え、室温まで昇温し30分攪拌した。分液後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水で洗浄し、無水マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、環化体が収率65%で得られた。

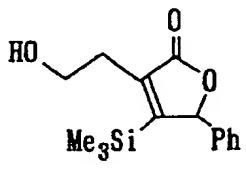
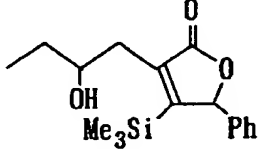
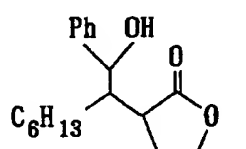
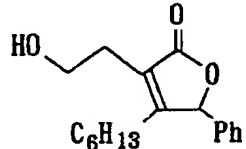
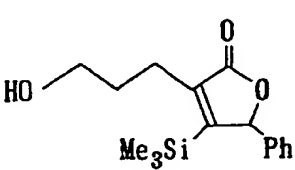
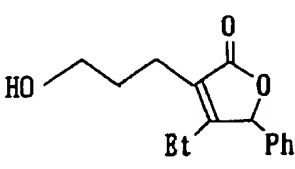
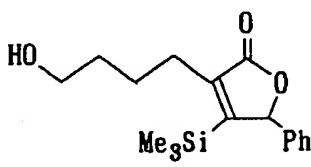
【0228】

実施例9-11~9-16

実施例9-1の1-トリメチルシリル-1-ブチン-4-カーボナートを表15のように代えると、対応する環化体が表15のような収率で得られた。

【0229】

【表15】

実施例	アセチレン化合物	生成物	収率(%)
9-11	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv \text{---} \text{OCO}_2\text{Et}$		65
9-12	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv \text{---} \text{CH}(\text{Et}) \text{OCO}_2\text{Et}$		50
9-13	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\equiv \text{---} \text{OCO}_2\text{Et}$		56
			12
9-14	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv \text{---} \text{OCO}_2\text{Et}$		70
9-15	$\text{Et}-\equiv \text{---} \text{OCO}_2\text{Et}$		74
9-16	$\text{Me}_3\text{Si}-\equiv \text{---} \text{OCO}_2\text{Et}$		69

【0230】

実施例9-11の生成物

^1H -NMR, δ : 0.04 (s, 9H)

2.77 (t, $J=5.8\text{ Hz}$, 2H)

3.87 (t, $J=5.8\text{ Hz}$, 2H)

5.88 (s, 1H)

7.17 (m, 2H)

7.36 (m, 3H)

^{13}C -NMR, δ : -1.09, 29.87, 61.12, 87.65,

128.00, 128.81, 129.52,

134.81, 138.44, 164.98, 175.10

【0231】

実施例9-12の生成物

^1H -NMR, δ : 0.02 (s, 9H)

1.01 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 3H)

1.58 (m, 2H)

2.56 (d/d, $J=11.7, 6.6\text{ Hz}$, 1H)

2.70 (d, $J=11.7\text{ Hz}$, 1H)

2.75 (brs, OH)

3.86 (m, 1H)

5.88 (s, 1H)

7.20 (m, 2H)

7.36 (m, 3H)

^{13}C -NMR, δ : -1.09, 10.00, 30.89, 34.04,

71.76, 87.78, 128.04, 128.82,

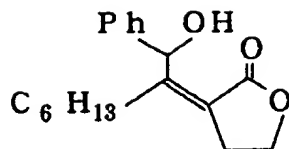
129.51, 134.89, 138.70,

164.83, 175.30

実施例9-13の生成物

【0232】

【化59】



【0233】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.88 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 3H)

1.23 (m, 6H)

1.42 (m, 2H)

2.13 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H)

2.96 (m, 2H)

4.13 (d, $J=6.0\text{ Hz}$, OH)

4.40 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H)

6.43 (d, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H)

7.20-7.50 (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 13.94, 22.41, 27.71, 27.77,

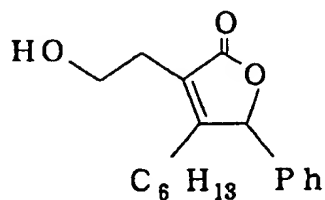
29.69, 31.31, 32.99, 65.45,

71.22, 120.78, 126.11, 127.38,

128.23, 141.65, 159.36, 171.32

【0234】

【化60】



【0235】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.88 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 3H)

1.23 (m, 6H)

1.40 (m, 2H)

2.00 (m, 1H)
2.39 (m, 1H)
2.62 (t, J=6.0 Hz, 2H)
3.86 (t, J=6.0 Hz, 2H)
5.75 (s, 1H)
7.21 (m, 2H)
7.40 (m, 3H)

【0236】

実施例9-14の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.01 (s, 9H)

1.84 (t/t, J=7.5, 6.0 Hz, 2H)
2.57 (t, J=7.5 Hz, 2H)
2.70 (brs, OH)
3.69 (t, J=6.0 Hz, 2H)
5.81 (s, 1H)
7.14 (m, 2H)
7.33 (m, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -1.19, 22.21, 32.23, 61.42,
87.21, 127.88, 128.74, 129.41,
134.98, 140.94, 163.18, 175.00

【0237】

実施例9-15の生成物

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.98 (t, J=7.8 Hz, 3H)

1.81 (t/t, J=7.5, 6.0 Hz, 2H)
2.02 (d/q, J=15.6, 7.8 Hz, 1H)
2.45 (d/q, J=15.6, 7.8 Hz, 1H)
2.47 (t, J=7.5 Hz, 2H)
2.78 (brs, OH)
3.67 (t, J=6.0 Hz, 2H)

5.75 (s, 1H)

7.20 (m, 2H)

7.38 (m, 3H)

^{13}C -NMR, δ : 12.31, 19.43, 19.72, 31.13,
61.16, 83.86, 126.07, 126.84,
128.86, 129.22, 134.62,
165.41, 175.00

【0238】

実施例9-16の生成物

^1H -NMR, δ : 0.06 (s, 9H)

1.71 (m, 4H)

1.89 (br s, OH)

2.52 (m, 2H)

3.76 (m, 2H)

5.82 (s, 1H)

7.17 (m, 2H)

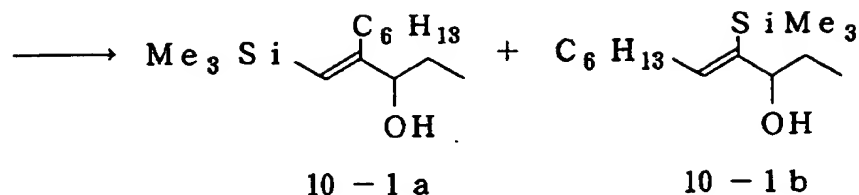
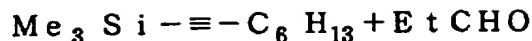
7.38 (m, 3H)

^{13}C -NMR, δ : -1.09, 25.50, 25.94, 32.53,
62.33, 86.94, 127.92, 128.77,
129.42, 135.21, 141.36,
162.10, 174.50

実施例10-1

【0239】

【化61】



【0240】

トリメントキシクロロチタンの2モルエーテル溶液0.75ml (1.5mmol) と1-トリメチルシリル-1-オクチン0.219ml (1.2mmol) をエーテル10mlに溶かし、-78℃に冷却後、イソプロピルマグネシウムブロミドの1.52モルエーテル溶液1.97ml (3mmol) を滴下した。反応液を-30℃に昇温し5時間攪拌後、-78℃に再冷却し、プロパナール0.066ml (0.9mmol) を加え1時間攪拌した。1N塩酸水20mlを加え室温で30分攪拌した後、エーテル30mlで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、付加物の混合物 (10-1a + 10-1b) が収率35%で得られた。

【0241】

これをテトラヒドロフラン1mlに溶かし、0℃で触媒量の水素化カリウムを加え室温で1時間攪拌した。塩化アンモニウム水3mlを加え、エーテルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、10-1aが単離された。得られた10-1aの旋光度は $[\alpha]_D = 1.7^\circ$ であり、MTPAエステルに誘導し $^1\text{H-NMR}$ で分析すると、光学純度は20% eeであった。

【0242】

実施例10-2～10-6

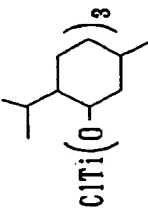

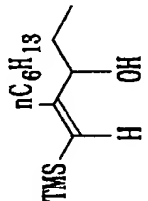
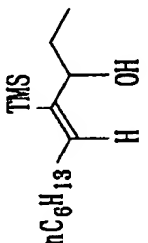
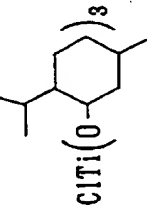

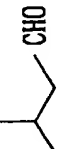
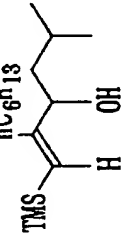
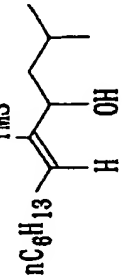
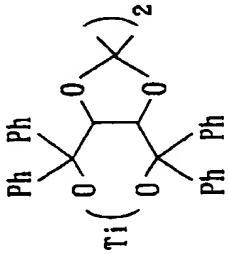

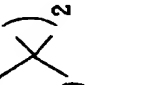
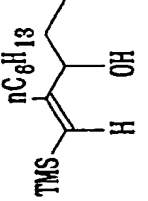
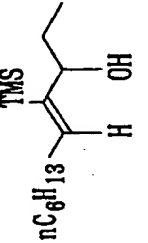
実施例10-1のトリメントキシクロロチタン、プロパナールをそれぞれ表16, 17のように代えると、対応する付加物の混合物が表16, 17のような比

特平 7-079685

率、収率、施光度、光学純度で得られた。

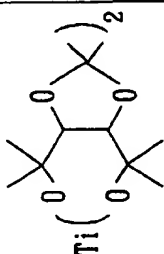
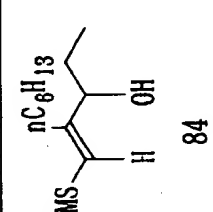
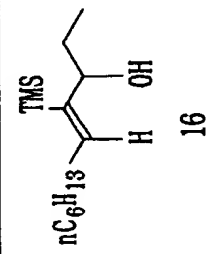
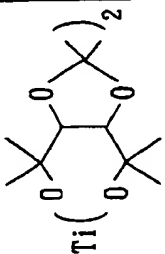
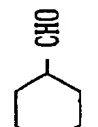
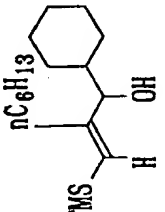
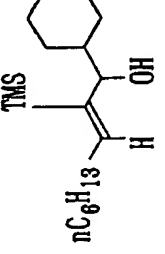

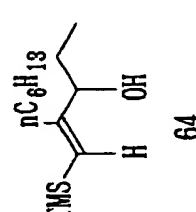
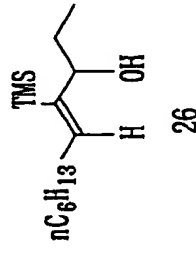
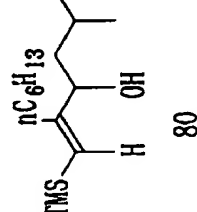
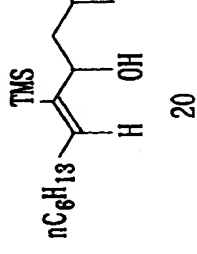
【0243】

【表16】

実施例	チタン化合物	アルデヒド	生成物 a ~ b ~ (比率)	混合物 の収率 (%)	生成物 a ~ 施光度 ([α] _D) 光学純度 (%ee)
10-1	 CITi(O- ) ₃	BtCHO	 77  23	35	1.7 20
10-2	 CITi(O- ) ₃	 CHO	 80  20	26	1.0 12
10-3	 Ti() ₂ () ₂	BtCHO	 1  1	31	-3.2 62

【0244】

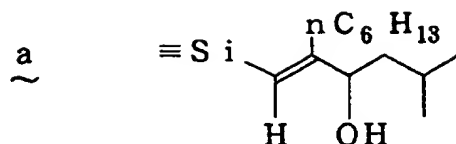
【表17】

実施例	チタン化合物	アルデヒド	生成物 (比率) a ~ b ~	混合物 の収率 (%)	生成物 a ~ 施光度 ([α] _D) 光学純度 (%ee)
10-4		EtCHO	 84  16	8	-
10-5		 -CHO	 81  19	21	62
10-6	C/Ti(Menthol(+))	EtCHO  -CHO	 64  26  80  20	9	-
				15	23 14

実施例 10-1 の生成物

【0245】

【化62】



【0246】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 5.45 (s, 1H)

3.79 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H)

2.12-2.25 (m, 1H)

1.92-2.05 (m, 1H)

1.72-1.88 (m, 1H)

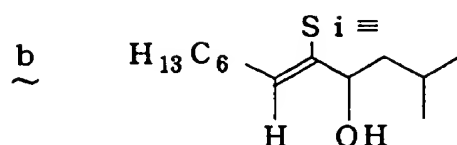
1.55-1.20 (m, 11H)

1.05-0.80 (m, 9H)

0.11 (s, 9H)

【0247】

【化63】



【0248】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 5.58-5.30 (m, 2H)

3.68 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 1H)

2.10-1.95 (m, 2H)

1.70-1.50 (m, 1H)

1.45-1.20 (m, 10H)

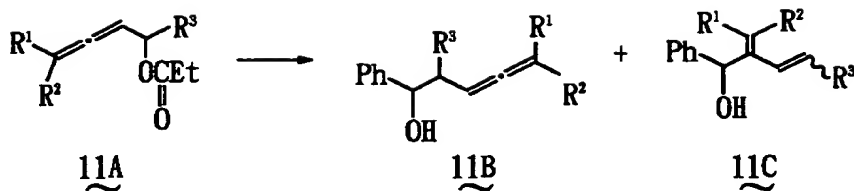
1.00-0.80 (m, 9H)

0.08 (s, 9H)

実施例 11-1 ~ 11-4

【0249】

【化64】



【0250】

アレンアルコール誘導体 11A (1.0 mmol) とテトライソプロポキシチタン 0.296 ml (1.0 mmol) のエチルエーテル (10 ml) 溶液に、 -60°C でイソプロピルマグネシウムブロミドのエチルエーテル溶液 (2.0 mmol) を加えた後、 $-50 \sim -40^{\circ}\text{C}$ で1.5時間攪拌した。 -40°C でベンズアルデヒド 74 mg (0.7 mmol) を加えた後、1時間で室温まで昇温した。3N塩酸水 5 ml を加え、分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、アレン体 11B 及びジエン体 11C が表18のような収率で得られた。

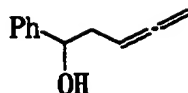
【0251】

【表18】

実施例	<u>11A</u>			収率(%)		回収 <u>11A</u>
	R ¹	R ²	R ³	<u>11B</u>	<u>11C</u>	
11-1	H	H	H	22	22	40
11-2	Et	H	H	30	40(E/Z=1/3)	15
11-3	H	H	Et	28	41(E only)	13
11-4	$-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		H	18	58	28

【0252】

【化65】

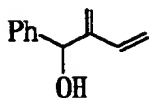


【0253】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 2.40-2.51 (m, 2H)
 4.66-4.80 (m, 2H)
 4.75 (t, $J=6.3\text{ Hz}$, 1H)
 7.22-7.43 (m, 5H)

【0254】

【化66】

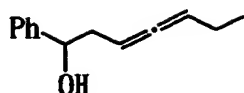


【0255】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 5.04 (d, $J=11.3\text{ Hz}$, 1H)
 5.21 (d, $J=17.9\text{ Hz}$, 1H)
 5.33 (brs, 1H)
 5.40 (d, $J=1.2\text{ Hz}$, 1H)
 5.46 (brs, 1H)
 6.31 (dd, $J=11.3, 17.9\text{ Hz}$, 1H)
 7.22-7.43 (m, 5H)

【0256】

【化67】



【0257】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.96 (t, $J=7.9\text{ Hz}$, 3H)

1.89-2.08 (m, 2H)

2.39-2.49 (m, 2H)

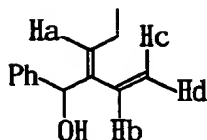
4.74 (t, $J=6.4\text{ Hz}$, 1H)

5.05-5.20 (m, 2H)

7.15-7.42 (m, 5H)

【0258】

【化68】



【0259】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.92-1.02 (m, 3H)

1.88-2.08 (m, 2H)

(Hd) 5.09 (d, $J=12.5\text{ Hz}$, 1H)

(Hc) 5.17 (d, $J=18.4\text{ Hz}$, 1H)

5.47 (brs, 1H)

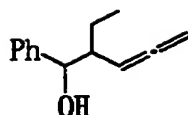
(Ha) 5.79 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 1H)

(Hb) 6.53 (dd, $J=12.5, 18.4\text{ Hz}$, 1H)

7.15-7.42 (m, 5H)

【0260】

【化69】



【0261】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.94 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H)

1.55-2.25 (m, 3H)

4.63 (d, $J=9.8\text{ Hz}$, 1H)

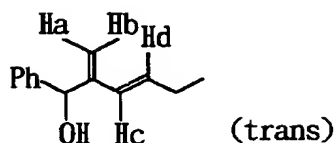
4.65-4.80 (m, 2H)

4.93-5.03 (m, 1H)

7.15-7.43 (m, 5H)

【0262】

【化70】



【0263】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.86 (t, $J=6.4\text{ Hz}$, 3H)

1.95-2.08 (m, 2H)

(Ha, Hb) 5.18 (brs, 1H), 5.22 (

brs, 1H), 5.40 (brs, 1H)

(Hd) 5.76 (dt, $J=16.3, 6.8\text{ Hz}$,

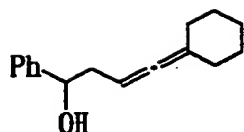
1H)

(Hc) 5.97 (d, $J=16.3\text{ Hz}$, 1H)

7.15-7.43 (m, 5H)

【0264】

【化71】

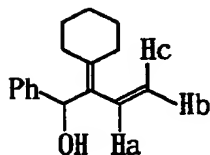


【0265】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.22-1.79 (m, 10H)
 1.81-1.95 (m, 2H)
 4.72 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 1H)
 4.91-4.99 (m, 1H)
 7.15-7.42 (m, 1H)

【0266】

【化72】



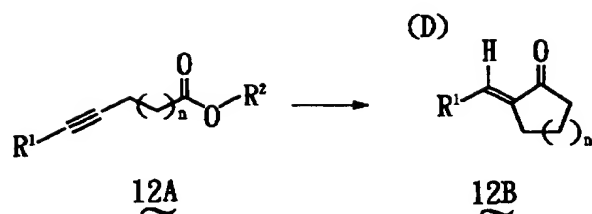
【0267】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.22-1.79 (m, 10H)
 (Hc) 5.02 (d, $J=16.9\text{ Hz}$, 1H)
 (Hb) 5.12 (d, $J=12.0\text{ Hz}$, 1H)
 5.89 (brs, 1H)
 (Ha) 6.37 (dd, $J=12.0, 16.9\text{ Hz}$, 1H)
 7.15-7.42 (m, 5H)

実施例 12-1~12-8

【0268】

【化73】

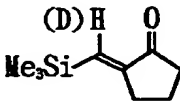
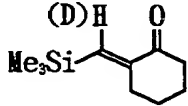
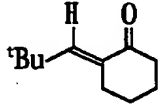
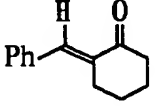
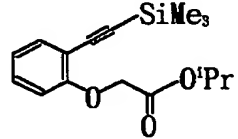



【0269】

アセチレンカルボン酸エステル 12A (1.0 mmol) とトリイソプロポキシクロロチタン (1.5 mmol) のエチルエーテル (10 ml) 溶液に、-78℃でイソプロピルマグネシウムブロミドのエチルエーテル溶液 (3.0 mmol) を加えた後、-50~-45℃で2時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (0.3 ml) を加え、室温まで昇温し、フッ化ナトリウム 1 g とセライト 1 g を加え、30分攪拌した。混合液を濾過し、濾液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、環化体 12B が表19のような収率で得られた (表19中、Dは重水素原子を表わし、水の代わりに重水で反応停止した場合に重水素化体得られる)。

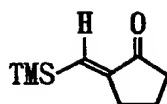
【0270】

【表19】

実施例	12A			12B	
				収率 (%)	重水素化 (%)
12-1	$R^1 = \text{Me}_3\text{Si}$	$R^2 = \text{Me}$	$n=2$		18~35
12-2	Me_3Si	Et	2	"	25
12-3	Me_3Si	^iPr	2	"	72 (98% D)
12-4	Me_3Si	^tBu	2	"	12
12-5	Me_3Si	^iPr	3		79 (98% D)
12-6	^tBu	^iPr	3		70
12-7	Ph	^iPr	3		68
12-8					72

【0271】

【化74】



(収率72%)
(98%D)

【0272】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.15 (s, 9H)

1.86-2.00 (m, 2H)

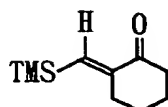
2.31 (t, $J=7.9\text{ Hz}$, 2H)

2.68 (dt, $J=2.6, 7.3\text{ Hz}$, 2H)

6.65 (t, $J=2.6\text{ Hz}$, 1H)

【0273】

【化75】



(収率79%)
(98%D)

【0274】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.15 (s, 9H)

1.69-1.96 (m, 4H)

2.45 (t, $J=6.5\text{ Hz}$, 2H)

2.62 (t, $J=6.2\text{ Hz}$, 2H)

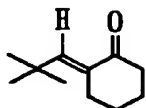
6.56 (brs, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.7, 23.8, 24.3, 32.1, 40.4,

136.3, 151.8, 201.3

【0275】

【化76】



【0276】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.16 (s, 9H)

1.68-1.91 (m, 4H)

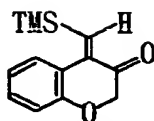
2.43 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 2H)

2.67 (dt, $J=2.0, 6.5\text{ Hz}$, 2H)

6.57 (t, $J=2.0\text{ Hz}$, 1H)

【0277】

【化77】



(収率72%)

【0278】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.21 (s, 9H)

4.55 (s, 2H)

7.00 (s, 1H)

7.02-7.12 (m, 2H)

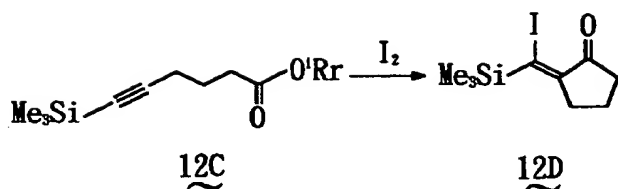
7.31 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H)

7.42 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H)

実施例 12-9

【0279】

【化78】

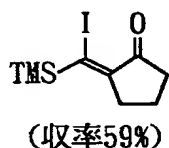


【0280】

アセチレンカルボン酸エステル 12C (1.0 mmol) とトリイソプロポキシクロロチタン (1.5 mmol) のエチルエーテル (10 ml) 溶液に、 -78°C でイソプロピルマグネシウムブロミドのエチルエーテル溶液 (3.0 mmol) を加えた後、 $-50 \sim -45^\circ\text{C}$ で2時間攪拌した。ヨウ素 (3.0 mmol) のエチルエーテル (5 ml) 溶液を加えた後、1.5時間で 0°C まで昇温し、3N塩酸水5 mlを加え分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、ヨウ素体 12D が得られた (収率56%)。

【0281】

【化79】



$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.32 (s, 9H)

1.70-1.86 (m, 2H)

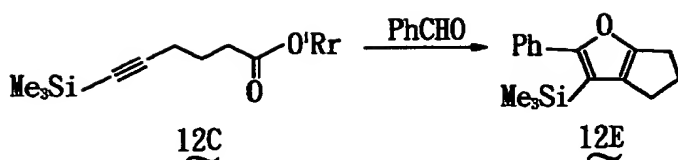
2.41 (t, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H)

2.76 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H)

実施例 12-10

【0282】

【化80】

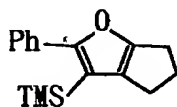


【0283】

アセチレンカルボン酸エステル 12C (1.0 mmol) とトリイソプロポキシクロロチタン (1.5 mmol) のエチルエーテル (10 ml) 溶液に、 -78°C でイソプロピルマグネシウムブロミドのエチルエーテル溶液 (3.0 mmol) を加えた後、 $-50 \sim -45^\circ\text{C}$ で2時間攪拌した。ベンズアルデヒド (1.5 mmol) 溶液を加えた後、1.5時間で 0°C まで昇温し、3N塩酸水5mlを加え分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、フラン体 12E が得られた (収率62%)。

【0284】

【化81】



【0285】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.21 (s, 9H)
 2.38-2.53 (m, 2H)
 2.57-2.82 (m, 4H)
 7.10-7.65 (m, 5H)

【0286】

実施例 13-1~13-11

表20に示す11種のアセチレンカルボン酸エステル13A (1.0 mmol) とトリイソプロポキシクロロチタン (2.3 mmol) のエチルエーテル (10 ml) 溶液に、-78℃でイソプロピルマグネシウムブロミドのエチルエーテル溶液 (4.6 mmol) を加えた後、-50~-45℃で2時間攪拌した。3N塩酸水 5 ml を加え分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、 α , β -不飽和ケトン体13Bが表20のような収率で得られた。なお、3N塩酸水の代わりに重水を加えるとオレフィンの水素原子の代わりに重水素原子が入った化合物が同様の収率で得られた。

【0287】

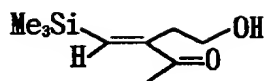
【表20】

実施例	13A	13B	収率 (%)
13-1			69
13-2			58
13-3			47
13-4			76
13-5			77
13-6			38
13-7			39.5
			23.5
13-8			48
13-9			22
13-10			61
13-11			

実施例 13-1 の生成物

【0288】

【化82】



【0289】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.11 (s, 9H)

2.35 (s, 3H)

2.61 (t, $J=6.35\text{ Hz}$, 2H)

3.62 (t, $J=6.32\text{ Hz}$, 2H)

6.77 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.29 (3C), 25.8, 34.1, 62.8,

144.6, 153.3, 202.0

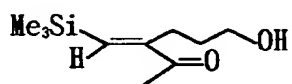
IR: 3430, 2950, 1670, 1600, 1360, 1250,

850 (cm^{-1})

実施例13-2の生成物

【0290】

【化83】



【0291】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.20 (s, 9H)

1.57-1.62 (m, 2H)

2.34 (s, 3H)

2.42 (t, $J=7.57\text{ Hz}$, 2H)

3.56 (t, $J=6.21\text{ Hz}$, 2H)

6.69 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.36 (3C), 25.7, 26.4,

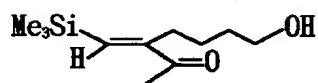
33.2, 62.0, 142.7, 155.9,
201.0

IR: 3400, 2930, 1660, 1580, 1360, 1240,
840 (cm^{-1})

実施例 13-3 の生成物

【0292】

【化 84】



【0293】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.16 (s, 9H)

1.30-1.41 (m, 2H)

1.54 (tt, $J=6.90\text{ Hz}$, 2H)

2.29 (s, 3H)

2.31 (t, $J=7.58\text{ Hz}$, 2H)

3.60 (t, $J=6.53\text{ Hz}$, 2H)

6.59 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.39 (3C), 25.8, 26.1, 30.3,

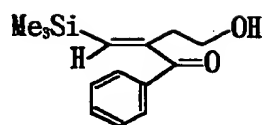
32.6, 62.6, 141.4, 156.4,

200.6

実施例 13-4 の生成物

【0294】

【化85】



【0295】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.21 (s, 9H)

2.80 (t, $J=6.08\text{ Hz}$, 2H)

3.77 (t, $J=6.05\text{ Hz}$, 2H)

6.30 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.15 (3C), 35.6, 62.7, 128.2,

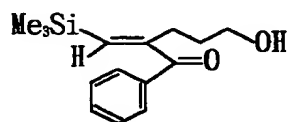
129.9, 132.4, 137.3, 144.3,

152.5, 200.0

実施例13-5の生成物

【0296】

【化86】



【0297】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.19 (s, 9H)

1.65-1.75 (m, 2H)

2.65 (t, $J=7.67\text{ Hz}$, 2H)

3.62 (t, $J=6.32\text{ Hz}$, 2H)

6.18 (s, 1H)

7.38-7.44 (m, 2H)

7.48-7.54 (m, 1H)

7.69-7.72 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.29 (3C), 28.2, 32.4, 62.1,

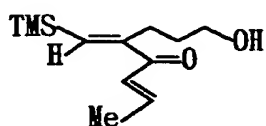
128.1, 129.6, 132.1, 137.6,
142.2, 154.9, 199.3

IR: 3380, 2920, 1650, 1600, 1450, 1240,
1060, 850 (cm^{-1})

実施例 13-6 の生成物

【0298】

【化 87】



【0299】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.21 (s, 9H)

1.59-1.68 (m, 2H)

1.92 (dd, $J=6.44$, 1.5 Hz, 3H)

2.52 (t, $J=7.41$ Hz, 2H)

3.57 (t, $J=6.18$ Hz, 2H)

6.55 (s, 1H)

6.69 (dd, $J=15.2$, 1.5 Hz, 1H)

6.82-6.54 (m, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.25 (3C), 18.4, 27.1, 32.9,

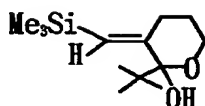
62.0, 127.3, 140.3, 143.8,

156.4, 193.4

実施例 13-7-1 の生成物

【0300】

【化88】



【0301】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.17 (s, 9H)

1.22 (s, 9H)

1.57-1.63 (m, 2H)

2.42 (t, $J=7.82\text{ Hz}$, 2H)

3.61 (t, $J=6.24\text{ Hz}$, 2H)

5.76 (s, 1H)

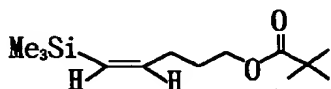
$^{13}\text{C-NMR}$, δ : -0.02 (3C), 28.2 (3C), 30.3,
32.4, 43.6 (1C), 62.3, 131.2,
156.7, 213.8

IR: 3430, 2960, 1680, 1600, 1260, 1140,
860 (cm^{-1})

実施例13-7-2の生成物

【0302】

【化89】



【0303】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.11 (s, 9H)

1.20 (s, 9H)

1.62-1.76 (m, 2H)

2.20 (dt, $J=6.51, 7.47\text{ Hz}$, 2H)

4.06 (t, $J=6.50\text{ Hz}$, 2H)

5. 52 (d, $J=1.40\text{ Hz}$, 1H)

6. 28 (dt, $J=14.1, 7.2\text{ Hz}$, 1H)

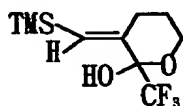
^{13}C -NMR, δ : 0.15 (3C), 27.2 (3C), 28.9,
30.0, 38.7 (1C), 64.0, 130.0,
147.5, 178.5

IR: 2940, 1720, 1600, 1480, 1280, 1240,
1150, 840 (cm^{-1})

実施例 13-8 の生成物

【0304】

【化90】



【0305】

^1H -NMR, δ : 0.16 (s, 9H)

1.65-1.78 (m, 1H)

1.94-2.08 (m, 1H)

2.55-2.63 (m, 1H)

2.94 (s, 1H)

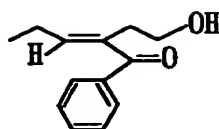
6.05 (s, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 0.28, 24.9, 26.4, 61.2, 120.7,
124.6, 131.3, 146.9

実施例 13-10 の生成物

【0306】

【化91】



【0307】

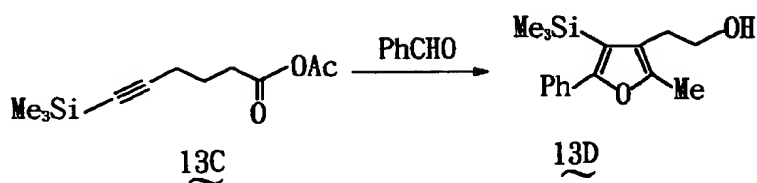
$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.06 (t, $J=7.56\text{ Hz}$, 3H)
 2.34 (dt, $J=15.2, 7.5\text{ Hz}$, 2H)
 2.72 (t, $J=6.08\text{ Hz}$, 2H)
 3.76 (t, $J=6.06\text{ Hz}$, 2H)
 6.35 (t, $J=7.41\text{ Hz}$, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 13.3, 22.3, 30.6, 62.3, 128.1,
 129.6, 131.9, 137.5, 138.2,
 150.0, 200.2

実施例 13-12

【0308】

【化92】



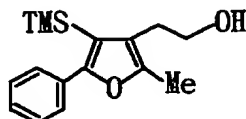
【0309】

アセチレンアルコールエステル 13C (1.0 mmol) とトリイソプロポキシクロロチタン (2.3 mmol) のエチルエーテル (10 ml) 溶液に、 -78°C でイソプロピルマグネシウムブロミドのエチルエーテル溶液 (4.6 mmol) を加えた後、 $-50 \sim -45^\circ\text{C}$ で1時間攪拌した。 -40°C でベンズアルデヒド 74 mg (0.7 mmol) を加え、1時間で 0°C まで昇温後、3N塩酸水 5 ml を加え分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留

去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、フラン体 13 D が得られた (収率 62%)。

【0310】

【化93】



【0311】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.16 (s, 9H)

2.31 (s, 3H)

2.74 (t, $J=6.98\text{ Hz}$, 2H)

3.76 (t, $J=6.89\text{ Hz}$, 2H)

7.34-7.41 (m, 3H)

7.44-7.47 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$, δ : 1.11 (3C), 11.5, 29.0, 63.1,

114.9, 120.5, 127.8 (2C),

128.1, 129.1 (2C) 133.4,

148.9, 158.0



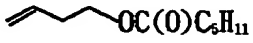

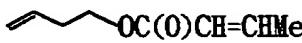

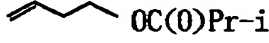
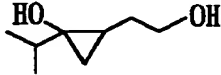


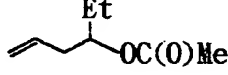
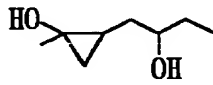
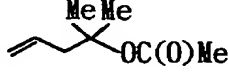
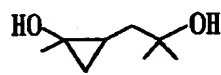
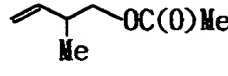
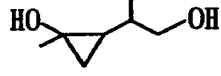
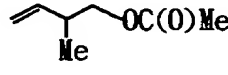
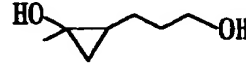
【0312】

実施例 14-11~14-9

表 21 に示す 9 種のオレフィンエステル 14 A (1.0 mmol) とテトライソプロポキシチタン (2.0 mmol) のエチルエーテル (7 ml) 溶液に、 -50°C でイソプロピルマグネシウムブロミドのエチルエーテル溶液 (4.0 mmol) を加え、 $-45\sim-40^\circ\text{C}$ で 2 時間攪拌した。 0°C まで昇温し 2 時間攪拌し、3 N 塩酸水 5 ml を加え分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、シクロプロパン体 14 B が表 21 のような収率で得られた。

【0313】

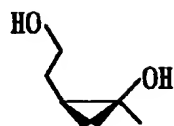
【表21】

実施例	14A	14B	収率 (%)	Z/E
14-1			93	58:42
14-2			95	88:12
14-3			78	93:7
14-4			88	88:12
14-5			85	>97:3
14-6			33 (70)	41:59 (95:5)
14-7			28 (78)	47:53 (91:9)
14-8			74	>97:3
14-9			25	73:27

*括弧内の値は0℃で攪拌後、更に20℃まで昇温し、3.5時間攪拌した時の値。

【0314】

【化94】



【0315】

¹H-NMR, δ : 0.41 (m, 1H)

0.65 (m, 2H)

1.40 (s, 3H)

1.57 (m, 1H)

2.00 (m, 1H)

3.65 (m, 1H)

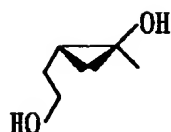
3.80 (m, 1H)

¹³C-NMR, δ : 19.99, 23.09, 25.86, 31.19,

54.07, 62.43

【0316】

【化95】



【0317】

¹H-NMR, δ : 0.13 (d/d, J=6.0, 6.0 Hz, 1H)

0.89 (d/d, J=10.2, 6.0 Hz, 1H)

1.05 (m, 1H)

1.43 (s, 3H)

1.51 (d/t, J=6.2, 6.2 Hz, 2H)

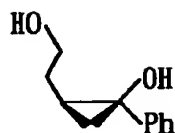
2.90 (brs, 2H)

3.70 (t, $J=6.2$ Hz, 2H)

^{13}C -NMR, δ : 19.62, 20.62, 22.09, 32.74,
54.91, 62.39

【0318】

【化96】



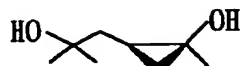
【0319】

^1H -NMR, δ : 0.93 (d/d, $J=5.8, 5.8$ Hz, 1H)
1.18 (m, 1H)
1.27 (d/d, $J=10.2, 5.8$ Hz, 1H)
1.72 (m, 1H)
2.12 (m, 1H)
3.64 (m, 1H)
3.80 (m, 1H)
7.15-7.35 (m, 5H)

^{13}C -NMR, δ : 23.31, 31.18, 27.57, 57.83,
62.45, 124.05, 125.91,
128.15, 145.82

【0320】

【化97】



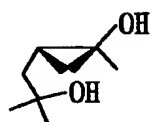
【0321】

^1H -NMR, δ : 0.43 (d/d, $J=5.8, 5.8\text{ Hz}$, 1H)
 0.65 (d/d, $J=9.6, 5.8\text{ Hz}$, 1H)
 0.74 (m, 1H)
 1.28 (s, 3H)
 1.33 (s, 3H)
 1.44 (s, 3H)
 1.52 (d/d, $J=15.0, 10.3\text{ Hz}$, 1H)
 1.92 (d/d, $J=15.0, 5.1\text{ Hz}$, 1H)

^{13}C -NMR, δ : 20.57, 20.93, 26.02, 28.16,
 31.32, 42.00, 54.14, 71.37

【0322】

【化98】



【0323】

^1H -NMR, δ : 0.17 (d/d, $J=6.0, 6.0\text{ Hz}$, 1H)
 0.97 (d/d, $J=10.2, 6.0\text{ Hz}$, 1H)
 1.10 (m, 1H)
 1.2-1.35 (s, 7H)
 1.42 (s, 3H)
 1.65 (d/d, $J=13.8, 5.7\text{ Hz}$, 1H)
 1.8-2.5 (m, 2H)

^{13}C -NMR, δ : 20.48, 20.90, 21.31, 29.50,
 29.13, 43.36, 54.82, 71.33

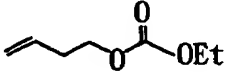

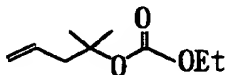
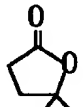
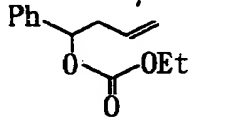
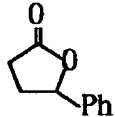
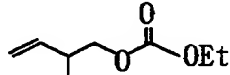
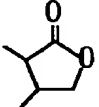
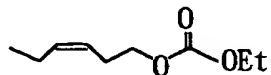
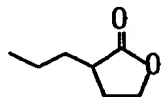
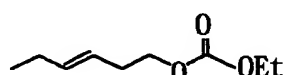
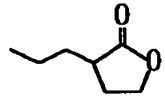
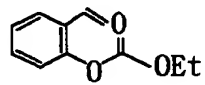
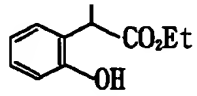
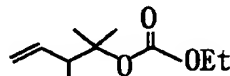
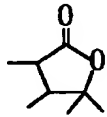
【0324】

実施例15-1~15-8

表 2 2 に示す 8 種のオレフィンアルコールエステル 15A (1.0 mmol) とテトライソプロポキシチタン (1.3 mmol) のエチルエーテル (7 ml) 溶液に、-50℃でイソプロピルマグネシウムクロリドのエチルエーテル溶液 (2.6 mmol) を加え、-50~-40℃で 1 時間攪拌した。3 N 塩酸水 5 ml を加え、分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、ラクトン体又は開環体 15B が表 2 2 のような収率で得られた。

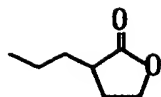
【0325】

【表 2 2】

実施例	15A	15B	収率 (%)
15-1			92
15-2			92
15-3			89
15-4			86
15-5			79
15-6			30
15-7			89
15-8			46

【0326】

【化99】

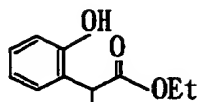


【0327】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 0.98 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 3H)
 0.35 (q, $J=7.3\text{ Hz}$, 2H)
 1.80-1.90 (m, 2H)
 2.30 (m, 1H)
 2.45 (dt, $J=1.1, 4.7\text{ Hz}$, 1H)
 4.13 (dt, $J=9.2, 6.6\text{ Hz}$, 1H)
 4.28 (dt, $J=9.1, 2.9\text{ Hz}$, 1H)

【0328】

【化100】



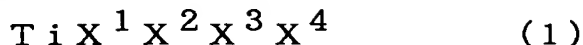
【0329】

$^1\text{H-NMR}$, δ : 1.24 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 3H)
 1.53 (d, $J=7.0\text{ Hz}$, 3H)
 3.90 (q, $J=7.0\text{ Hz}$, 1H)
 4.28 (q, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H)
 6.80-7.20 (m, 4H)
 7.70 (s, 1H)

【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 一般式 (1)



〔式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基又は $-\text{NR}_x\text{R}_y$ 基 (R_x , R_y はそれぞれ独立に炭素数 1～20 のアルキル基又はアラルキル基を表す) を示す。又は、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 のいずれか同士が環を形成していてもよい。〕で表されるチタン化合物と、このチタン化合物の 1.5～2.5 倍モル量の一般式 (2)



〔式中、 R^1 は β 位に水素原子を有する炭素数 2～10 のアルキル基を示し、 X^5 はハロゲン原子を示す。〕で表されるグリニヤール試剤とからなる、炭素-炭素の不飽和結合と求電子官能基を有する化合物又は求電子試剤との反应用チタン触媒。

【効果】 本発明のチタン触媒は、比較的反応活性の低い炭素-炭素不飽和結合を活性化して、求電子官能基との反応を触媒するものであり、しかも安価で工業的に有利である。また、かかるチタン触媒を用いた炭素-炭素不飽和結合と求電子官能基との反応により確実にかつ工業的に有利に炭素-炭素不飽和結合含有化合物と求電子官能基含有化合物との種々の付加反応物、或いは同一分子内に炭素-炭素不飽和結合と求電子官能基とを有する化合物の種々の分子内付加反応物を得ることができる。

【選択図】 な し

特平 7-079685

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003986
【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000172282
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市鵠沼東3-1-219
【氏名又は名称】 佐藤 史衛

【代理人】

申請人
【識別番号】 100079304
【住所又は居所】 東京都中央区銀座2丁目13番19号 銀座森澤ビル3階（小島内外国特許事務所）
【氏名又は名称】 小島 隆司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
氏 名	日産化学工業株式会社

特平 7-079685

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000172282]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県藤沢市鵠沼東3-1-219
氏 名	佐藤 史衛

